

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY

COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

SCIENCES PHYSIQUES

PREMIERE THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES MOUVEMENTS TURBULENTS DES LIQUIDES
PAR LA METHODE POLAROGRAPHIQUE**

DEUXIEME THESE

THEORIES RELATIVES AUX FLAMMES TURBULENTES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques
par

MICHEL LEBOUCHÉ

Soutenues le 28 octobre 1968 devant la Commission d'Examen

JURY

MESSIEURS :	P. LE GOFF	PRESIDENT
	H. MOUTON	} EXAMINATEURS
	J. GOSSE	

1968

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DES MOUVEMENTS TURBULENTS DES LIQUIDES

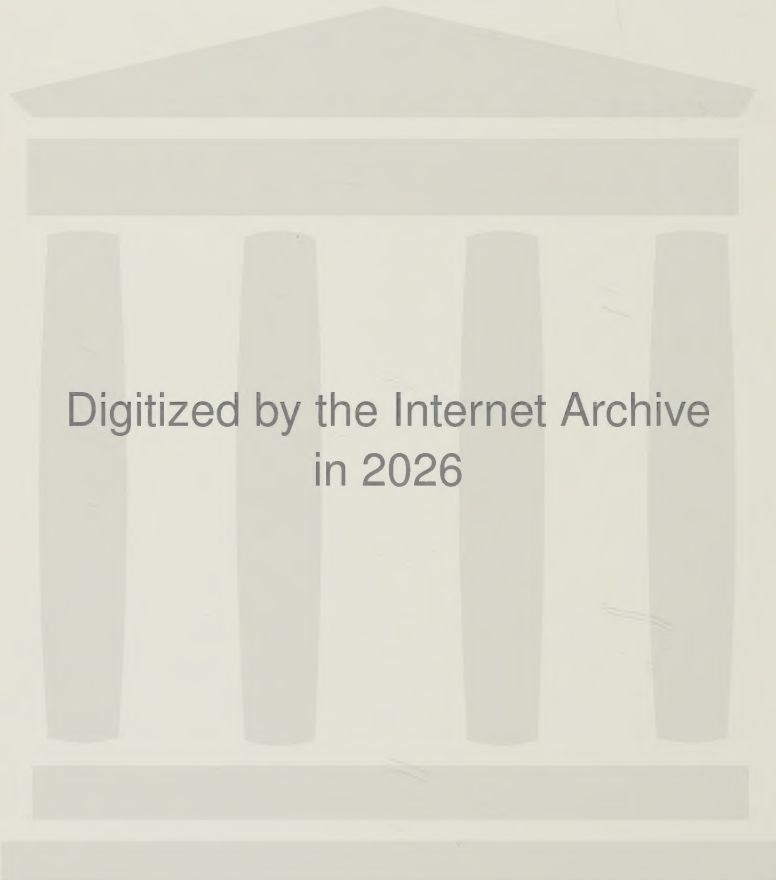
PAR LA METHODE POLYGRAPHIQUE

UDART & CLÉMENT

RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11

Tél. 52.80.09 - NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0057

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY

COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

SCIENCES PHYSIQUES

PREMIERE THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES MOUVEMENTS TURBULENTS DES LIQUIDES
PAR LA METHODE POLAROGRAPHIQUE**

DEUXIEME THESE

THEORIES RELATIVES AUX FLAMMES TURBULENTES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques
par

MICHEL LEBOUCHÉ

Soutenues le 28 octobre 1968 devant la Commission d'Examen

JURY

MESSIEURS :	P. LE GOFF	PRESIDENT
	H. MOUTON	} EXAMINATEURS
	J. GOSSE	

1968

SCIENCES - PHYSIQUES

CONTENU A L'ETUDE

DES MOUVEMENTS TURBULENTS DES LIQUIDES

PAR LA METHODE PHOTOGRAPHIQUE

THEORIES RELATIVES AUX PLANCHES TURBULENTES

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur en Sciences physiques



Sciences - 58 sciences 1925 - Nancy - Université de Nancy

UNIV. LEIDEN
H. MOUTON
1925

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1967 - 1968

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE WALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPPELLE - GUERIN - WAHL

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Melle MATHIEU

Professeurs

MM. DELSARTE	Analyse supérieure	CHAPON	Chimie biologique
ROUBAULT	Géologie	HEROLD	Chimie miné. indus.
CAPELLE	Mécanique rationnelle	SCHWARTZ B.	Exploitation minière
VEILLET	Biologie animale	*MALAPRADE	Chimie
VARRIOL	Chime théorique	MANGENOT	Botanique
BIZETTE	Physique	GAYET	Physiologie
GUILLIEN	Electronique	HADNI	Physique
LEGRAS	Mécanique rationnelle	*BASTICK	Chimie
BOLFA	Minéralogie	GARNIER	Agronomie
NICLAUSE	Chimie	NEEL	Chimie org. indus.
FAIVRE	Physique appliquée	BERNARD	Géologie appliquée
AUBRY	Chimie minérale	*CHAMPIER	Physique
COPPENS	Radiogéologie	*GAY	Chimie biologique
DUVAL	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FRUHLING	Physique	*CONDE	Zoologie
HILLY	Géologie	*WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	EYMARD	Calcul dif. & int.
SUHNER	Physique expérimentale	LEVISALLES	Chimie organique

DUCHAUFOR Pédologie

Mme HERVE Méthodes mathématiques de la physique
MM FELDEN PPhysique
*GOSSE Mécanique physique
*DAVOINE Physique (E.N.S.M.I.N.)
HORN Physique 1er cycle
*ROCCI Géologie
Mme LUMER Mathématiques
N..... Chimie biologique
N..... Mécanique appliquée

* Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de conférences

Mme BASTICK Chimie P.C. Epinal
MM GUDEFIN Physique
VUILLAUME Psychophysiologie
FRENTZ Biologie animale
MARI Chimie (I.S.I.N.)
AUROUZE Géologie
DEVIOT Physique du solide
FLECHON Physique P.C.
Mlle HUET Mathématiques C.B.G.
VIGNES Métallurgie
BALESSENT Thermodynamique chimique appliquée (ENSIC)
BLAZY Minéralogie appliquée (ENSG)
JANOT Physique P.C. Epinal
JACQUIN Pédologie et chimie agricoles
MAINARD Physique P.C.
CACHAN Entomologie appliquée (ENSA)
MARTIN Chimie P.C.
PAULMIER Mécanique expérimentale
PROTAS Minéralogie
JOZEFOWICZ Physico-chimie
JURAIN Géologie C.B.G.
RIVAIL Génie chimique
VILLERMAUX Génie chimique
METCHE Biochimie appliquée (Brasserie)
PAIR Mathématiques appliquées
BAUMANN Physique 1er cycle
DURAND Physique
GRANGE physique (ISIN)
DEPAIX Probabilités & Statistiques

N..... Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N..... Mécanique (I.S.I.N.)
N..... Mathématiques
N..... Mathématiques P.C.
N..... Mathématiques C.B.G.
N..... Physiologie animale
N..... Mathématiques M.P.
N..... Exploitation minière (E.N.S.M.I.N.)

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur J. GOSSE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique.

Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance pour l'attention qu'il a porté à nos recherches, et le soutien constant qu'il a su nous accorder.

Nous remercions très sincèrement notre parrain au C.N.R.S. Monsieur H. MOUTON, Professeur à la Faculté des Sciences de NANTES qui a bien voulu s'intéresser à nos travaux et participer à notre Jury de thèse.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur LE GOFF, Directeur du Centre de Cinétique physico-chimique du C.N.R.S., pour l'amabilité avec laquelle il a accepté la présidence de ce Jury.

Nos remerciements vont enfin à tous nos camarades du Laboratoire , aux techniciens et au personnel administratif, tout particulièrement à Monsieur CHERRIER, pour leur efficace collaboration.

I N T R O D U C T I O N

Des recherches sur la structure des écoulements turbulents établis de liquide, et en particulier sur les coefficients de diffusion de matière par turbulence ont été faites au laboratoire [12] . Il est alors apparu que la mise au point d'une technique expérimentale d'étude de tels écoulements, basée sur leurs propriétés diffusionnelles, serait d'un grand intérêt. Cette technique, complémentaire de l'anémométrie à film chaud, devrait permettre des mesures locales et continues conduisant à la connaissance du champ des vitesses ou de celui des concentrations (selon les besoins) à tout instant.

En outre, différents modèles d'écoulement et de transfert au voisinage d'une paroi sont proposés [3,4] sans qu'on puisse dire lequel est le plus proche de la réalité. De telles mesures, suffisamment précises et reproductibles permettraient de faire un choix et de résoudre ainsi le problème essentiel du transfert de matière à l'interface solide-liquide.

Nous avons pensé que, sous certaines conditions, les réactions d'oxydo-réduction sur une micro-électrode contrôlées par la diffusion pouvaient nous fournir le moyen d'investigation recherché. Cette méthode électrochimique a déjà été utilisée pour la détermination de coefficients moyens de transfert [5, 6, 7, 8] et même pour des mesures locales en paroi d'une conduite cylindrique [HANRATTY et collaborateurs 9, 10, 11, 12]. Mais son emploi systématique exige une étude préalable plus approfondie des phénomènes électrochimiques et hydrodynamiques qu'elle recouvre. Ce sera l'objet du présent mémoire.

CHAPITRE I

LA POLAROGRAPHIE ET LES PROBLEMES CONNEXES

Cette analyse bibliographique préliminaire doit nous conduire à concevoir et mettre au point notre méthode de mesure. Nous aborderons donc non seulement les phénomènes électrochimiques, mais également l'aspect hydrodynamique, à savoir :

- la définition de modèles d'échange de quantité de mouvement et de matière, accessibles au calcul
- le choix d'un écoulement bien connu par de nombreuses études expérimentales antérieures et qui servira à tester la valeur de la méthode polarographique.

I.1 - Problèmes électrochimiques ; fondements de la méthode.

I.1.1. Etude théorique d'une réaction d'oxydo-réduction en phase liquide, contrôlée par la diffusion ou la convection

Nous examinerons le cas d'un système oxydo-réducteur (I-1) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ où les formes oxydante, Ox , et réductrice, Red , restent en solution. L'électrode, siège de la réaction, sera supposée inattaquable. Son rôle est d'assurer l'échange des n électrons nécessaires à la réaction (I-1). Nous supposerons en outre que les concentrations des deux formes sont suffisamment faibles pour qu'on puisse les confondre avec les activités ioniques*.

Si donc on plonge une électrode conductrice inattaquable dans une solution contenant le système (I-1), il s'établit un échange constant d'électrons entre celle-ci et les corps oxydant et réducteur qui

* La définition de ce terme peut être trouvée dans tous les ouvrages d'électrochimie. En particulier Potter [29]

viennent la frapper.

Les vitesses de réduction (nombre de molécules ou d'ions réduits par unité de temps et de surface d'électrode) et d'oxydation sont du 1er ordre :

$$\text{Réduction : } v_1 = k_1 (Ox)_{el}$$

$$\text{Oxydation : } v_2 = k_2 (Red)_{el}$$

On peut exprimer les constantes de vitesse k_1 et k_2 en fonction de la différence entre le potentiel E de l'électrode et le potentiel normal E_o^* du système (I-1) par :

$$k_1 = k_o e^{\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E_o)} ; k_2 = k_o e^{\frac{\beta n F}{RT} (E - E_o)}$$

où α et β sont des coefficients dits de transfert, en général voisins de 0,5, F le nombre de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

On en déduit les densités des courants d'oxydation et de réduction

$$J_{red} = - n F v_1 = - n F (Ox)_{el} \times k_o e^{\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E_o)} = -J_o (Ox)_{el} \times e^{\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E_o)}$$

$$J_{ox} = + n F v_2 = + n F (red)_{el} \times k_o e^{\frac{\beta n F}{RT} (E - E_o)} = +J_o (Red)_{el} \times e^{\frac{\beta n F}{RT} (E - E_o)}$$

J_o apparait comme étant la valeur absolue de la densité de courant à l'électrode portée au potentiel normal E_o lorsque $(Red)_{el} = 1$ et $(Ox)_{el} = 0$ ou lorsque $(Red)_{el} = 0$ et $(Ox)_{el} = 1$. C'est une constante de vitesse intrinsèque du système oxydo-réducteur considéré.

En circuit ouvert, il s'établit un équilibre d'échange pour lequel $J_{red} + J_{ox} = 0$. L'électrode va prendre un potentiel d'équilibre E_{eq} défini par la relation :

$$J_o (Ox) e^{\frac{-\alpha n F}{RT} (E_{eq} - E_o)} = J_o (Red)_{el} e^{\frac{\beta n F}{RT} (E_{eq} - E_o)}$$

* La définition de ce terme peut être trouvée dans tous les ouvrages d'électrochimie. En particulier Potter [29]

$$\frac{(Ox)_{e1}}{(Red)_{e1}} = e^{(\alpha+\beta) \frac{nF}{RT} (E_{eq} - E_o)}$$

Pour une réaction rapide : $\alpha + \beta = 1$,

$$E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(Ox)_{e1}}{(Red)_{e1}}$$

Le courant résultant étant nul, il s'ensuit que les concentrations au niveau de l'électrode sont celles au sein de la solution :

$$(Ox)_{e1} = (Ox)_o ; (Red)_{e1} = (Red)_o .$$

Ceci nous conduit à la formule de Nernst :

$$E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(Ox)_o}{(Red)_o}$$

En circuit fermé sur 2 électrodes (cellule à électrolyse), si on impose à l'électrode précédente un potentiel $E > E_{eq}$, l'équilibre est détruit et la réaction (I.1) va se produire globalement dans le sens, $Red \rightarrow Ox + ne$ jusqu'à ce que les concentrations $(Ox)'_o$ et $(Red)'_o$ au sein de la solution satisfassent la relation :

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(Ox)'_o}{(Red)'_o}$$

Le phénomène inverse se produit lorsque $E < E_{eq}$.

Il va en résulter l'existence d'un courant externe :

$$I = S (J_{ox} + J_{red}) = J_o S \left[(Red)_{e1} e^{\frac{\beta nF}{RT} (E - E_o)} - (Ox)_{e1} e^{\frac{-\alpha nF}{RT} (E - E_o)} \right]$$

(S est l'aire de l'électrode).

Si le système électrochimique étudié est très rapide et c'est le cas qui nous intéresse, $J_o S = I_o$ est très grande. Puisque I reste finie en grandeur, les deux termes entre crochets sont nécessairement du même ordre de grandeur ; par suite :

$$e^{(\alpha + \beta) \frac{RT}{nF} (E - E_o)} \approx \frac{(Ox)_{e1}}{(Red)_{e1}}$$

Mais cette fois, la solution n'est plus homogène. L'existence du courant d'électrolyse ($I \neq 0$) suppose un déplacement des corps actifs au sein de la

solution.

Ce déplacement peut se faire selon trois modes :

1) La migration sous l'influence du champ de potentiel électrique ($\vec{E}$) existant entre les électrodes. Elle ne concerne que les corps actifs ioniques.

2) La réaction au niveau de l'électrode crée un gradient de concentration des corps actifs sous l'action duquel ils vont se déplacer par diffusion. Cette diffusion n'affecte en général que le voisinage immédiat de l'électrode (la "couche de diffusion").

3) Lorsque la solution est en mouvement, la diffusion se combine au transport sans qu'on puisse séparer les contributions des deux effets ; il y a déplacement par convection.

Le flux total à l'électrode d'un corps actif est la somme $\Phi_M + \Phi_{conv}$ des flux de migration et de convection. Si ce corps échange n électrons avec la cathode, il en résulte un courant électrique I dont la valeur absolue est $|I| = nF (\Phi_M + \Phi_{conv}) = i_M + i_{conv}$. Ce courant est positif ou négatif suivant qu'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. Nous appellerons la somme $i_M + i_{conv}$ le courant de transport du corps actif.

De fait, il est possible de limiter l'intensité du courant de transport au terme unique i_{conv} en ajoutant à la solution, en très grande quantité, un électrolyte dit indifférent qui ne peut être ni réduit ni oxydé à l'électrode dans les conditions de potentiel imposées. Dans ce cas, en effet, c'est l'électrolyte indifférent qui assure le courant de migration. La discussion de ce problème est faite principalement dans les ouvrages [3] et [13].

Ce terme i_{conv} est fonction du régime d'écoulement et de la géométrie de la cellule, mais on a toujours le droit d'écrire la relation suivante :

$$i_{conv} = \alpha_1 (C_o - C_{el})$$

où C_o et C_{el} sont les concentrations du corps actif, respectivement au sein de la solution et sur l'électrode. La détermination du coefficient α_1 est un problème purement hydrodynamique.

Il va donc s'établir un état stationnaire où le courant d'électrolyse I reste fini, constant, égal au courant de transport du corps globalement consommé à l'électrode et opposé à celui du corps qui apparaît globalement.

Pendant la période transitoire, les concentrations à l'électrode s'ajustent pour satisfaire la condition de potentiel imposée.

L'existence de l'état stationnaire suppose naturellement une distribution des concentrations invariable dans le temps. La quantité de réactif électrolysée doit donc être négligeable devant celle existant dans la solution.

Dans ce qui suit, nous supposons que les conditions d'état stationnaire sont réalisées.

Si la réaction globale est une oxydation :

$$I = I_{ox} + I_{red} = \alpha_{red} \times [(Red)_o - (Red)_{el}] = -\alpha_{ox} \times [(Ox)_o - (Ox)_{el}]$$

On voit que l'intensité du courant d'oxydation I ne peut jamais excéder la valeur limite $I = I_{l,red} = \alpha_{red} \times (Red)_o$ qui correspond à une concentration du réducteur nulle à la surface de l'électrode. C'est alors le transport seul qui détermine la vitesse de réduction. De même, si la réaction globale est une réduction, la valeur limite de l'intensité du courant est :

$$I_{l,ox} = -\alpha_{ox} \times (Ox)_o$$

On en déduit :

$$(Ox)_{el} = \frac{I - I_{l,ox}}{\alpha_{ox}} = (Ox)_o \times \left(1 - \frac{I}{I_{l,ox}}\right) ; (Red)_{el} = \frac{I_{l,red} - I}{\alpha_{red}} = (Red)_o \times \left(1 - \frac{I}{I_{l,red}}\right)$$

Reportant ces valeurs dans l'expression (I-2), il vient :

$$(I-3) \quad E = E_o + \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)_o}{(Red)_o} + \frac{RT}{nF} \log \frac{1 - \frac{I}{I_{l,ox}}}{1 - \frac{I}{I_{l,red}}} =$$

$$\underbrace{E_o + \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)_o}{(Red)_o}}_{E_{eq}}$$

$$\underbrace{E_o + \frac{RT}{nF} \log \frac{\alpha_{red}}{\alpha_{ox}}}_{E_{\frac{1}{2}}} + \frac{RT}{nF} \log \frac{I - I_{l,ox}}{I_{l,red} - I}$$

Ce sont les équations des courbes de polarisation ou polarogrammes (I, E) (le potentiel est habituellement porté en abscisse).

De la première forme de l'expression I-3, on déduit que dès qu'un courant non nul circule dans le circuit externe, le potentiel de l'électrode s'écarte du potentiel d'équilibre. La quantité :

$$\Delta E_c = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{1 - \frac{I}{I_{l,ox}}}{1 - \frac{I}{I_{l,red}}}$$

est appelée polarisation de concentration. La seconde forme montre que l'électrode prend le potentiel

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{\alpha_{red}}{\alpha_{ox}}$$

lorsque l'intensité du courant d'électrolyse est égale à la demi - somme des intensités des courants limites d'oxydation et de réduction :

$$I = \frac{I_{l,ox} + I_{l,red}}{2}$$

Ce potentiel $E_{\frac{1}{2}}$, appelé potentiel de demi - vague, est caractéristique du système oxydo-réducteur considéré et ne dépend pas, en particulier, des concentrations des formes oxydante et réductrice. Il est en général très voisin du potentiel normal E_0 .

Lorsque le transport par convection devient considérable, le rapport $\frac{I}{I_0}$ peut être notablement différent de zéro: Dans ce cas, nous devons considérer l'expression initiale de I :

$$I = I_0 \left[(\text{red})_{el} e^{\frac{\beta nF}{RT} (E - E_0)} - (\text{ox})_{el} e^{\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_0)} \right]$$

qui s'écrit, sous forme logarithmique, en donnant leurs valeurs à $(\text{Red})_{el}$ et $(\text{Ox})_{el}$:

$$(I-4) \quad E = E_{eq} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \left[\frac{1 - \frac{I}{I_{l,ox}}}{1 - \frac{I}{I_{l,red}}} - \frac{I/I_0 \times (\text{Red})_0}{(1 - \frac{I}{I_{l,red}}) e^{\frac{-\alpha nF}{RT} (E - E_0)}} \right] =$$

$$E_{eq} + \Delta E_c + \Delta E_{\psi}$$

La polarisation totale tend vers celle de concentration lorsque I/I_0 tend vers zéro. Lorsque I/I_0 n'est pas nul, il existe un terme supplémentaire de polarisation, $\Delta E \psi$, appelé polarisation chimique. Celle-ci, qui est une limitation d'ordre électrochimique, mesure en fait l'écart de la réaction à la réversibilité.

On peut donner une autre forme à l'expression (I-4)

$$(I-5) \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\alpha_{red}}{\alpha_{ox}} + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{I - I_{ox}}{I_{l,red} - I} + \frac{\alpha_{ox} \cdot I}{I_0 (I_{l,red} - I) e^{-\frac{nF}{RT} (E - E_0)}} \right]$$

Un cas particulier intéressant est celui de la réduction cathodique, l'oxydant étant seul en solution. Le rapport $\frac{(Ox)_0}{(Red)_0}$ est alors très grand, sinon infini.

Le potentiel d'équilibre devient très différent de E_0 et on constate qu'il est mal défini expérimentalement [13].

Par contre, le potentiel de demi-vague reste inchangé. Reprenant l'équation (I-3) (seconde forme), dans laquelle $I_{l,red} = 0$, on obtient l'équation de la courbe de polarisation.

$$(I-6) \quad E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \log \frac{I_{l,ox} - I}{I}$$

Cette courbe est représentée sur la figure n° I-4 pour une réaction de réduction cathodique ne faisant intervenir qu'un seul électron ($n = 1$). Pour plus de commodité, le courant de réduction est compté positif et l'axe des potentiels orienté vers la droite selon les valeurs algébriques décroissantes. I n'atteint en principe la valeur limite I_{ox} correspondant à $(Ox)_{el} = 0$ que pour une polarisation infinie. En fait, pour $\frac{I_{ox}}{I} = 1 + 10^{-3}$, le potentiel cathodique n'est que

$$E_{\frac{1}{2}} - \frac{0,174}{n} \neq E_0 - \frac{0,174}{n} \text{ Volt (à } 20^\circ \text{ C)}$$

Le courant limite est en pratique atteint très rapidement, d'où l'existence du palier horizontal sur la figure n° I-1.

L'effet de la polarisation chimique est donné par la relation I-5 où $I_{l,red} = 0$:

$$(I-7) \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\alpha_{red}}{\alpha_{ox}} + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{I_{l,ox} - I}{I} - \frac{\alpha_{ox}}{I_0} e^{\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E_0)} \right]$$

Le potentiel de demi-vague et celui au-delà duquel le palier est pratiquement atteint sont déplacés, et nous verrons au paragraphe II-6-1 que ce dernier phénomène est d'une grande importance pratique.

Mais dans tous les cas, le courant limite de réduction est obtenu au-delà d'un certain potentiel, et son intensité mesure le transfert de l'oxydant à l'électrode par diffusion ou convection lorsque la concentration de cet oxydant est maintenue nulle à sa surface.

Ce courant limite n'est obtenu que pour une densité de courant élevée. La nécessité de maintenir la concentration constante au sein de la solution (10^{-9} mole/cm³ $\leq C \leq 10^{-6}$ mole/cm³) impose que son intensité soit très faible, donc que l'aire de la cathode* soit très petite. L'autre électrode, l'anode*, doit au contraire être plus importante, puisqu'en aucun cas la réaction d'oxydation qui s'y produit ne doit limiter le courant d'électrolyse. En effet, en présence d'un électrolyte indifférent, l'oxydant actif, chargé ou non, se déplace comme une molécule non chargée et la couche de diffusion, limitée au voisinage de la micro-cathode, ne dépend que de la géométrie de celle-ci.

Cette technique de mesure des courants limites de diffusion et de convection à l'aide d'une micro-électrode indicatrice est appelée polarographie. Elle apparaît comme le moyen idéal de créer un modèle de transfert de matière avec des conditions aux limites bien définies. En effet, elle concerne exclusivement les mécanismes de transfert qui se produisent lors de l'écoulement d'un liquide, la concentration reste constante sur le contour infini du modèle, et nulle sur la surface active de la micro-électrode. La petite taille de cette électrode permet des mesures locales, et la géométrie peut être choisie en fonction de l'étude entreprise.

I.1.2 Existence de phénomènes parasites

L'analyse théorique précédente représente un cas idéal.

* La dénomination d'une électrode dépend de la nature de la réaction qui s'y produit. La microélectrode est microcathode ou microanode selon qu'il s'y produit une réduction ou une oxydation.

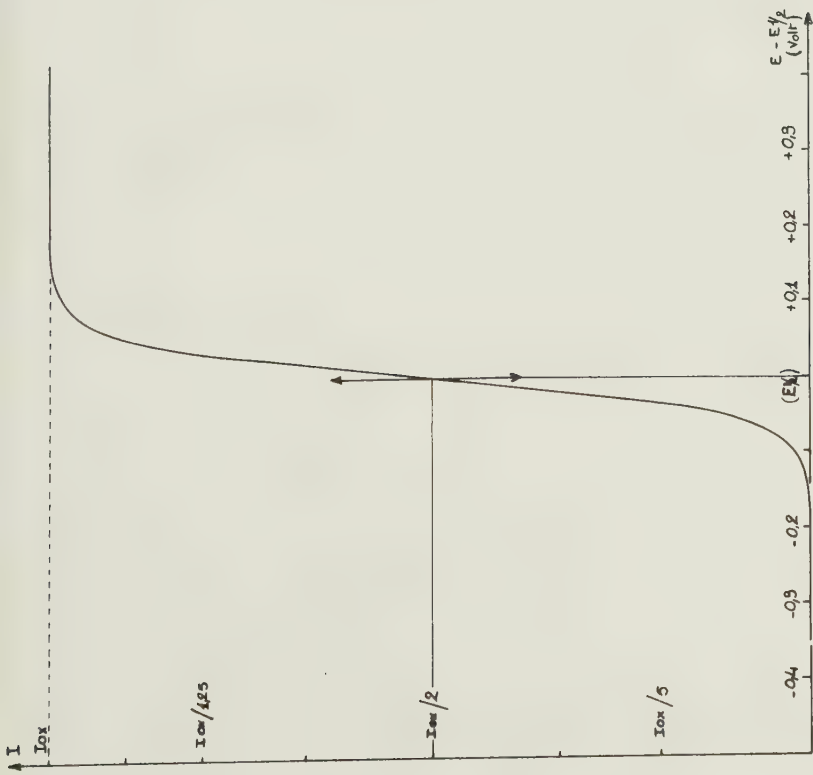


Figure n° I-1 Courbe théorique de réduction
(oxydant seul)

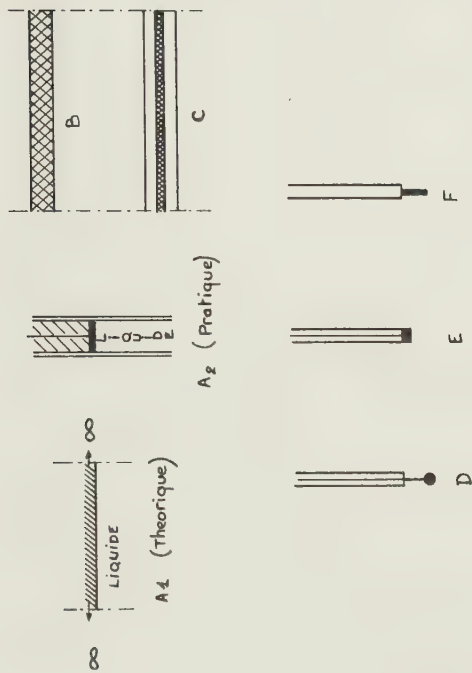


Figure n° I-2 Différentes formes d'électrodes
(milieu infini dans toutes les directions)

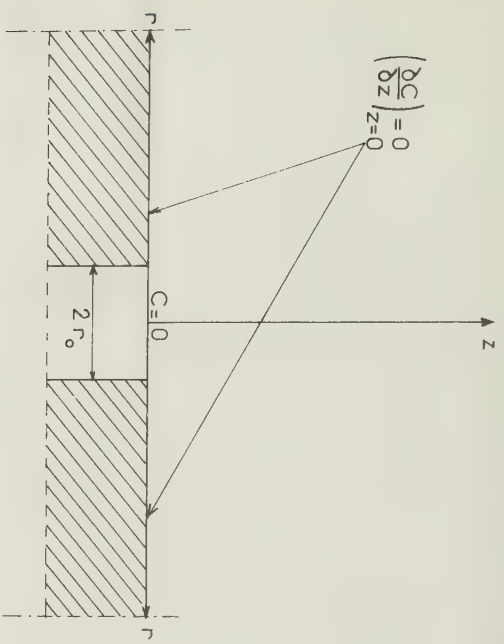


Figure n° I-3

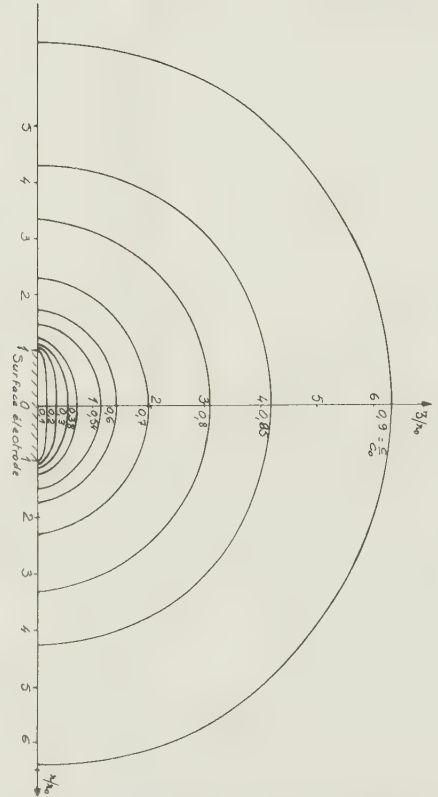


Figure n° I-4 Courbes équilibre concentration (diffusion pure)

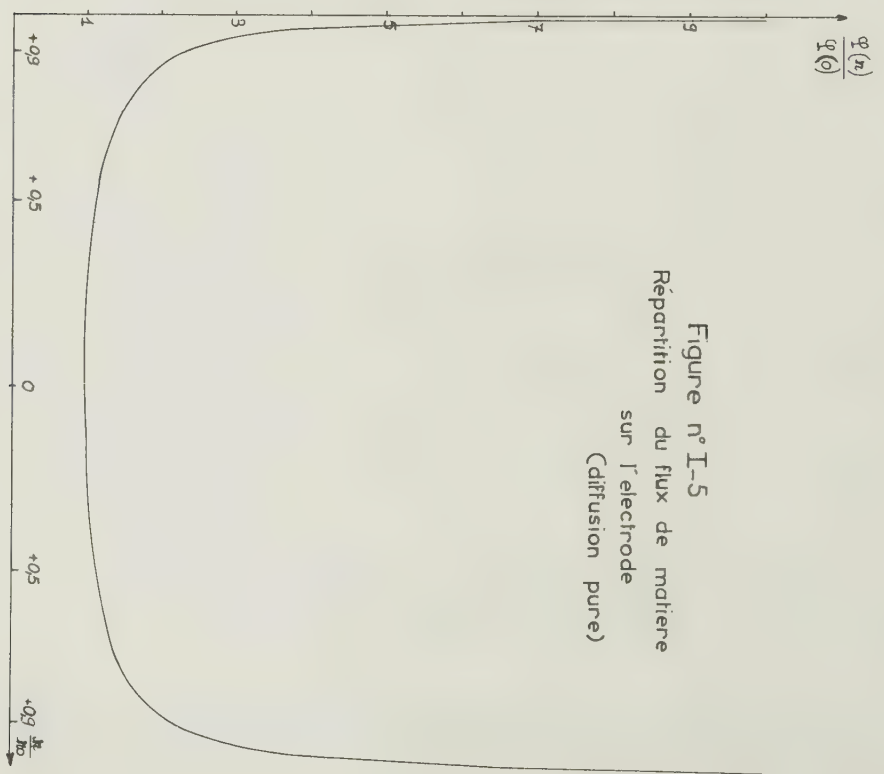


Figure n° I-5 Répartition du flux de matière sur l'électrode (diffusion pure)

En pratique, la courbe de polarisation de la figure n°1-4 peut être altérée par des phénomènes parasites, dus aux conditions expérimentales. Certains d'entre eux ont une influence sur la valeur de l'intensité du courant limite polarographique. Il est donc nécessaire d'étudier leurs effets. Nous limiterons cette analyse aux phénomènes que nous avons constaté au cours de nos mesures.

Courant résiduel

Il est indispensable que les réactifs soient très purs. En effet, le corps actif n'existant lui-même qu'à une concentration inférieure à 10^{-6} mole/cm³, la présence de traces d'impuretés électroactives peut être à l'origine de courants non négligeables. En particulier, il est nécessaire d'éliminer, par barbotage prolongé d'azote, l'oxygène de l'air dissous dans la solution et facilement réductible.

Toutefois, il est impossible d'éviter l'électrolyse de traces d'impuretés ou une micro-électrolyse du solvant lui-même. Il en résulte l'existence d'un courant résiduel, qui suit la loi de Faraday, et affecte l'horizontalité du palier de la courbe de polarisation.

Réduction de l'eau

Lorsque le solvant est l'eau, la réduction de celle-ci limite le palier vers les potentiels négatifs. [CHARLOT, 36, chap III]

Deux réactions de réduction peuvent se produire :

celle des ions H_3O^+ : $H_3O^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O$

celle des molécules d'eau : $H_2O + e^- \rightarrow OH^- + \frac{1}{2} H_2$

En milieu fortement basique (pH > 9) seule la seconde est à considérer. La vitesse de réduction est très sensible à la nature et à l'état de surface de la cathode. Lorsque cette réduction est rapide l'équation de la courbe de polarisation s'écrit :

$E_{\text{Volt}} \# - 0,09 - 0,058 \text{ pH} - 0,029 \log (-I)$ (à 20° C)

Elle se déplace vers les potentiels négatifs lorsque le pH croît et ne présente pas de palier.

Etat de surface de l'électrode - Modifications au cours de la réaction

Lorsque l'électrode est idéalement polie, la vitesse de la réaction électrochimique comme le transfert du corps actif sont déterminés par sa surface géométrique active S.

Mais pour une surface géométrique donnée, la surface effective d'échange des électrons peut être beaucoup plus grande en raison de la rugosité microscopique. Il en résulte un accroissement considérable de la vitesse de réaction. Le transport est déterminé par la surface de la couche de diffusion au niveau de l'électrode, intermédiaire entre la surface géométrique et celle d'échange électronique, et d'autant plus proche de la surface géométrique que l'épaisseur de la couche de diffusion est plus grande.

L'expérience montre que, pour une même surface géométrique apparente, la hauteur du palier de diffusion varie peu lorsqu'on passe du platine poli au platine divisé [13]. Par contre, les réactions électrochimiques sont considérablement accélérées, ce qui ne doit pas modifier l'allure d'une courbe de polarisation concernant une réduction rapide, comme celle donnée par la formule (I-6). Toutefois, l'intensité du courant résiduel et le potentiel de réduction de l'eau sont très sensibles à la rugosité de l'électrode.

Un dégagement gazeux à la surface de l'électrode (hydrogène en particulier) modifie sa surface active et affecte donc la hauteur du palier de diffusion. En outre, il faut éviter toute action chimique ou électrochimique sur l'électrode. En particulier, tout dépôt parasite (film d'oxyde, poison) peut affecter la vitesse de réaction.

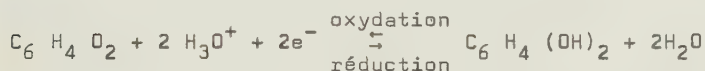
I.1.3 Influence de la température sur les phénomènes électrochimiques

La vitesse de réaction électrochimique croît considérablement avec la température. Cet effet est peu important pour les systèmes oxydo-réducteurs rapides qui nous intéressent. Toutefois, il influe sur la valeur du potentiel de demi-vague, sur la pente de la courbe de polarisation, et sur l'importance de la polarisation chimique.

I.1.4 Les réactifs polarographiques

Parmi les corps électro-actifs, seuls sont utilisables ceux dont les propriétés sont voisines du cas idéal traité théoriquement. Les réactions qui s'accompagnent d'un dépôt à l'électrode sont donc à exclure, puisqu'elles modifient progressivement sa surface géométrique. Il reste les réactions en solution, rapides ; elles concernent essentiellement trois couples :

- Quinone-Hydroquinone [5]



Cette réaction fait intervenir des ions H_3O^+ et est par suite sensible au p.H. (on opère en solution tamponnée). Par contre, les molécules actives ne sont pas chargées et aucun effet de migration n'est à craindre.

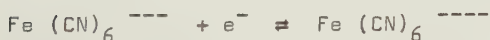
Toutefois, la quinone est volatile. En outre, sous l'action de la lumière, l'hydroquinone est oxydée en quinone qui polymérise. Les polarogrammes sont par conséquent peu reproductibles et les courants de diffusion mal définis.

- Iodure - Tri-iodure [14] [15]



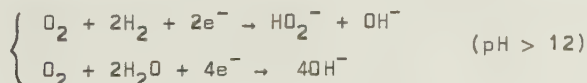
Les paliers sont remarquablement définis.

- Ferrocyanure - Ferricyanure. [5, 6, 8, 9, 10, 11, 12]



Nous reviendrons sur les propriétés de ce couple (le plus utilisé), puisque c'est finalement la réduction du ferricyanure que nous avons choisi pour nos mesures.

Il faut noter que la réduction de l'oxygène en milieu basique a été utilisée [5]



La première réaction peut être isolée [13], mais la courbe présente souvent un maximum nuisible à la définition du courant de diffusion

I.2 - Conception des sondes polarographiques

I.2.1. Modèles d'échange de quantité de mouvement et de matière

Le choix de la géométrie des modèles est fonction de deux considérations :

- nous voulons étudier le transfert localement, dans des conditions hydrodynamiques bien définies, simples, et sans perturber exagérément l'écoulement. Pour cela, les dispositifs classiques, bien connus, s'imposent : la plaque plane tangentielle à l'écoulement (film chaud), le cylindre transversal (fil chaud), la sphère, et le plan frontal. Chacun d'eux doit naturellement être miniaturisé, afin que l'écoulement libre puisse être considéré comme uniforme.

- nous désirons mesurer des régimes de transfert établis. LAITINEN et KOLTHOFF [16] ont étudié la diffusion à une micro-électrode en cellule statique infiniment étendue dans toutes les directions et les conditions d'obtention d'un régime établi. (Lorsque l'espace est borné dans une direction (cylindres coaxiaux, plans parallèles) il existe toujours un régime établi).

On peut définir deux classes de géométrie de diffusion :

- monodimensionnelle (linéaire ou cylindrique) et bidimensionnelle (figure n° I-2 - A, B, C) pour laquelle il n'existe pas de régime établi.

Par exemple, pour un plan infini, le courant de diffusion $I = -S \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times nFC_0$ tend progressivement vers zéro.

- tridimensionnelle pour laquelle il existe un régime établi (fig n° I-2, D, E, F).

Dans le cas de la sphère : $I = -4\pi Rn FDC_0 - S \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times nFC_0$

Dans les deux cas, il existe un régime établi en présence de convection, mais la classe tridimensionnelle s'impose pour

l'étude de la diffusion pure. Une électrode de cette classe présente un intérêt expérimental évident : le disque circulaire noyé dans un plan électriquement neutre. En effet, sa réalisation est aisée et il peut être incorporé dans un support de forme quelconque. La symétrie de révolution qu'il présente simplifie en outre l'étude mathématique en diffusion pure.

I.2.2 Etude théorique du transfert de matière au niveau d'une micro-électrode noyée dans un plan neutre infini

Le problème de la diffusion de chaleur autour d'une source circulaire à température constante située dans un plan limitant le demi-espace $z > 0$ a été traité mathématiquement par CARSLAW et JAEGER [7]. On peut transposer ce problème à la diffusion de matière : un plan $z = 0$ limite dans le demi-espace $z > 0$ un fluide immobile contenant une substance déterminée en concentration C_0 connue. Dans le plan, une surface circulaire centrée à l'origine, de rayon r_0 , est capable d'absorber cette substance par une réaction très rapide et d'assurer ainsi à son niveau une concentration nulle. Le flux de matière au travers du plan est nul sauf au niveau de la surface active $0 \leq r \leq r_0$ (figure n° I-3). Le problème est ainsi bien déterminé et traduit exactement les conditions de transfert en polarographie lorsque le palier de diffusion est atteint.

Pour connaître la répartition spatiale de la concentration en régime permanent, il faut résoudre l'équation classique de transfert. $\Delta C = 0$.

En coordonnées cylindriques (r, z, φ) et compte tenu de la symétrie de révolution ($\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0$) elle s'écrit :

$$\text{I-8} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$$

avec comme conditions aux limites :

$$\text{dans le plan } z = 0 \left\{ \begin{array}{l} C = 0 \text{ pour } 0 \leq r \leq r_0 ; \\ \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ pour } r > r_0 \end{array} \right\} \quad \text{I-9}$$

et $C \rightarrow C_0$ à l'infini dans le fluide.

Pour plus de commodité, nous ferons le changement de variable :

$$C_1 = C - C_0$$

Posons la solution $C_1 (r, z)$ sous forme d'une fonction à variables séparées :

$$C_1 (r, z) = R (r) \times Z (z)$$

R et Z doivent vérifier les équations différentielles suivantes :

$$I-10 \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \alpha^2 R = 0$$

où α^2 n'est fonction ni de r ni de z

$$I-11 \quad \frac{d^2 Z}{dz^2} - \alpha^2 Z = 0$$

La solution générale de I-11 est $Z = \lambda_1 e^{\alpha z} + \lambda_2 e^{-\alpha z}$ avec $\alpha > 0$

Lorsque $z \rightarrow \infty$, Z doit rester finie ; donc seules les solutions pour lesquelles $\lambda_1 = 0$ conviennent.

$$Z = \lambda_2 e^{-\alpha z}$$

La solution générale de I-10 est une combinaison linéaire des fonctions de Bessel d'ordre 0 de première et seconde espèce.

$$R = \beta J_0 (\alpha r) + \gamma Y_0 (\alpha r)$$

R doit rester finie pour $r = 0$ ce qui impose $\gamma = 0$

$$R = \beta J_0 (\alpha r)$$

Une solution de l'équation complète est donc de la forme ;

$C_1 (r, z) = Cte \times e^{-\alpha z} \times J_0 (\alpha r)$ quelque soit α et la solution unique sera :

$$C_1 = \int_0^\infty e^{-\alpha z} J_0 (\alpha r) f(\alpha) d\alpha$$

la fonction $f(\alpha)$ devant être telle que les conditions aux limites I-9 soient satisfaites.

Les tables d'intégrales des fonctions de Bessel [18] permettent de

déterminer la fonction $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = - \frac{2 C_0 \sin(\alpha r_0)}{\pi \alpha}$$

D'où, par intégration de I-12 et retour à la variable C , la répartition spatiale des concentrations dans le demi-espace $z > 0$:

$$I-13 \quad C = C_0 \left[1 - \frac{2}{\pi} \text{Arc sin} \frac{2r_0}{[(r-r_0)^2 + z^2]^{\frac{1}{2}} + [(r+r_0)^2 + z^2]^{\frac{1}{2}}} \right]$$

Il est évident que les surfaces équiconcentration sont des ellipsoïdes de révolution d'équation :

$$[(r-r_0)^2 + z^2]^{\frac{1}{2}} + [(r+r_0)^2 + z^2]^{\frac{1}{2}} = Cte \text{ limités au demi-espace } z > 0$$

(fig. I.4)

On peut remarquer que l'ellipsoïde de concentration $C = 0,9 C_0$ coupe le plan $z = 0$ selon le cercle de rayon $6,5 r_0$ et l'axe de révolution à $6,3 r_0$ de l'origine. On ne peut donc parler dans le cas du fluide immobile d'une mince couche de diffusion au voisinage de l'électrode.

Le flux de matière à l'électrode est donné par la loi de FICK :

$$\varphi(r) = - D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0}$$

$$\varphi(r) = - \frac{2 C_0 D}{\pi r_0} \times \left(1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \text{ si } r < r_0$$

$$\varphi(r) = 0 \text{ si } r > r_0$$

La figure n° I-5 où le rapport $\frac{\varphi(r)}{\varphi(0)}$ est représenté en fonction de $\frac{r}{r_0}$ montre que ce flux est pratiquement constant dans la partie centrale de l'électrode ($r < 0,5 r_0$) et varie brutalement à la périphérie. La réalisation d'une électrode à flux constant par unité de surface apparaît comme aisée. Il suffit de lui adjoindre un anneau de garde, de largeur r_0 , actif mais séparé de celle-ci par une mince couche d'isolant.

Le flux total Φ à l'électrode est donné par la relation :

$$\begin{aligned}\Phi &= \int_0^{r_0} 2 \pi r \varphi(r) dr = - \frac{2C_0 D}{\pi r_0} \int_0^{r_0} 2 \pi r \left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} dr \\ &= 2 C_0 r_0 D \int_0^{r_0} \left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} \times d\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right) = 2 \times \left[\left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}\right]_0^{r_0} \times C_0 r_0 D\end{aligned}$$

$$\Phi = 4 C_0 r_0 D$$

On en déduit l'intensité du courant limite polarographique en régime établi

$$I_1 = 4 C_0 r_0 D n F$$

Compte tenu de la géométrie de l'électrode, on obtient un résultat classique en polarographie : la proportionnalité du courant limite à la concentration au sein de la solution et au coefficient de diffusion moléculaire. Lorsque le fluide est en mouvement, il faut tenir compte, dans l'équation de transfert, du transport par convection. Cette équation s'écrit alors :

$$\text{I-14} \quad D \times \Delta C = \xrightarrow{\quad} \xrightarrow{\quad} \text{Grad } C \times V$$

→
la vitesse V satisfaisant aux équations de continuité et de la dynamique du mouvement. Les conditions aux limites sur la concentration restent évidemment inchangées. L'intensité du courant limite polarographique s'écrit alors :

$$I_1 = C_0 n F \times f$$

La détermination de la fonction f , dans les conditions géométriques précédentes, est un problème purement hydrodynamique qui sera étudié au chapitre III.

I.3 - Écoulement en conduite cylindrique lisse

Pour tester la valeur de la méthode polarographique, nous avons choisi un écoulement bien connu, facile à obtenir de façon permanente et reproductible sur une large gamme de vitesses, et présen-

tant des propriétés remarquables de symétrie et d'isotropie : l'écoulement en conduite cylindrique lisse.

Il est caractérisé par le nombre de Reynolds, rapport des forces d'inertie aux forces de friction :

$$Re = \frac{U_d \times D}{\nu}$$

$$U_d = \frac{\text{Débit volumique}}{\text{Surface section droite}} \quad \text{est la vitesse débitante du fluide}$$

- D est le diamètre de la conduite

- $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ est la viscosité dynamique du fluide

Selon les valeurs de Re, on distingue trois régimes d'écoulement :

I.3.1 Le régime laminaire

pour lequel toute perturbation est rapidement amortie par les forces visqueuses. Celui-ci est donc intrinsèquement stable et la vitesse du fluide en chaque point est constante et parallèle à l'axe de la conduite. Elle se calcule à partir de l'équation de NAVIER - STOKES [19]

$$U(r) = \frac{1}{4\mu} \frac{dp}{dx} (R^2 - r^2) \text{ où } r \text{ est la distance à l'axe}$$

de la conduite ($r = R$ à la paroi). Le gradient longitudinal de pression $\frac{dp}{dx}$ est constant et l'écoulement est identique à lui-même dans toute section droite de la conduite.

$$I-15 \quad \frac{U(r)}{U(0) = U_c} = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2$$

et

$$U_d = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r U(r) dr = \frac{U_c}{2}$$

Le profil parabolique décrit par l'équation I-15

n'existe que lorsque l'écoulement est établi dans la conduite. Or, l'établissement du champ des vitesses se fait progressivement sur une distance appelée longueur d'entrée. On peut réaliser une répartition uniforme de la vitesse dans la section amont de la conduite. La condition

de non glissement à la paroi ($U = 0$) impose l'existence d'une couche limite très mince qui va grandir vers l'aval. En dehors de celle-ci, le fluide peut être considéré comme non visqueux et la pression totale y est radialement constante. Lorsque la couche limite s'épaissit, l'écoulement "externe" s'accélère progressivement et la pression du fluide diminue. Le profil parabolique est atteint asymptotiquement.

Différents calculs approchés ont été faits pour prévoir la valeur de la longueur d'entrée et y décrire le champ des vitesses [20] :

SCHILLER prévoit une longueur trop courte
 $x_0 = 0,0575 \cdot R$. Re. ATKINSON et GOLDSTEIN prévoient une longueur double conforme aux résultats expérimentaux de NIKURADSE.

I.3.2. Le régime intermédiaire

Lorsque le nombre de Reynolds atteint une valeur critique Re_{c1} , les perturbations ne sont plus amorties par les forces visqueuses et peuvent réagir les unes sur les autres. L'écoulement devient instable, turbulent. L'apparition de turbulence est fonction de la stabilité du fluide à l'entrée de la conduite. Expérimentalement, on détermine la valeur minimale de Re_{c1} en imposant des perturbations considérables dans la section d'entrée. Elle est comprise entre 1900 et 2300 selon les auteurs [19 - 20]. Toutefois, un écoulement libre de toutes perturbations amont peut rester laminaire jusqu'à $Re = 20\ 000$ (Schiller) 40 000 (Eckmann) [22] et même 70 000 (COMOLET)[21].

La turbulence ne devient permanente qu'au delà d'une valeur critique Re_{c2} du nombre de Reynolds. Dans le domaine Re_{c1} , Re_{c2} le régime d'écoulement, dit intermédiaire, est tantôt laminaire tantôt turbulent, sans période bien définie. On peut définir en chaque point un facteur d'intermittence, γ , rapport au temps total des durées d'écoulement turbulent. Il croît avec le nombre de Reynolds et tend vers 1 lorsqu'on s'éloigne de la section d'entrée, d'autant plus vite que ce nombre de Reynolds est plus grand.

$\gamma = 1$, lorsque le régime d'écoulement est turbulent établi

Des résultats expérimentaux de ROTTA, de COLÈS, et de

LINDGREEN, [4] nous retiendrons les conclusions suivantes :

- Ce régime mixte, qui existe dans le domaine $2000 < Re < 3000$ est statistiquement stationnaire dans le domaine $2200 < Re < 2600$ et peut subsister jusqu'à des distances de $10^4 \times D$ de la section d'entrée (Coles).

- Les périodes turbulentes correspondent au passage de masses tourbillonnaires de vitesse moyenne $U = 0,9 U_d$ (Rotta - Ecoulement d'air). Passée une zone d'entrée de $200 D$, la fréquence moyenne de ces passages présente un maximum aigu pour $Re = 2400$, égal à $0,025 \frac{U_d}{D}$.

- La vitesse en un point donné varie entre les valeurs correspondant aux régimes laminaire et turbulent établis. Les profils instantanés sont toujours voisins des deux profils limites, bien que les débits instantanés qui y correspondent soient différents du débit expérimental.

1.3.3 Le régime Turbulent

Lorsque le nombre de Reynolds est supérieur à la valeur critique $Re_{c2} \sim 3000$, la couche limite qui naît à la paroi dans la section d'entrée se développe vers l'aval, entre en turbulence, et envahit progressivement toute la conduite. L'écoulement, permanent, reste alors en moyenne identique dans toute section droite : il est établi. La longueur d'entrée, qui diminue si l'écoulement amont est perturbé, est beaucoup plus faible qu'en régime laminaire :

- LATSKO a proposé la valeur $x_0 = 0,693 \times D \times Re^{1/4}$, plus faible que les valeurs obtenues expérimentalement par NIKURADSE : 40 diamètres pour $Re = 9.10^5$.

Toute section droite de la conduite peut être divisée en deux zones :

- l'une, pariétale dont la structure est celle d'une couche limite classique (sous-couche visqueuse, couche turbulente, et région de transition) ;

- la seconde, appelée cœur de l'écoulement, où la seule composante de vitesse moyenne non nulle est celle longitudinale, et qui devient pratiquement homogène et isotrope quand on s'approche de l'axe. Nous porterons notre attention sur cette seconde zone, qui constitue la plus grande partie de la section droite.

De nombreuses études très classiques concernant cet écoulement turbulent établi ont trait à la distribution des vitesses moyennes dans une section droite. Nous n'insisterons pas sur la loi logarithmique de variation des vitesses, ni sur la loi puissance, ou le rapport de la vitesse débitante à la vitesse longitudinale axiale. Par contre, nous résumerons certains travaux qui portent sur l'analyse de la turbulence, faite à l'aide de la technique de l'anémomètre à fil (ou film) chaud.

LAUFER a fait une étude très complète sur la structure de la turbulence dans l'air [22, 23].

Nous avons représenté, figure n° I-6, ses résultats concernant les intensités relatives de turbulence au coeur de l'écoulement :

$$\frac{\sqrt{u^2}}{U_c}, \frac{\sqrt{v^2}}{U_c}, \frac{\sqrt{w^2}}{U_c}$$

On voit que la turbulence est pratiquement isotrope au voisinage de l'axe de la conduite. Cette intensité relative décroît lorsque le nombre de Reynolds croît. MARTIN et JOHANSON [24] l'ont mesurée par anémométrie à film chaud dans l'eau à différents nombres de Reynolds compris entre 2.10^4 et $1,6.10^5$. Ils proposent la relation empirique:

$$I-9 \quad \frac{\sqrt{u^2}}{U_c} = 0,2415 \times (Re)^{-0,189}$$

et trouvent un bon accord avec les résultats expérimentaux de Laufer et même de SANBORN [25] qui avait proposé la relation :

$$\frac{\sqrt{u^2}}{U_c} = 0,144 (Re)^{-0,144}$$

Plus récemment, PATTERSON et ZAKIN [26] ont fait des mesures analogues dans des liquides organiques. Les valeurs des intensités relatives de turbulence qu'ils donnent sont un peu plus élevées que les précédentes. Sur l'ensemble des résultats expérimentaux connus, la dispersion reste assez grande (par exemple, sur l'axe de la conduite, au nombre de Reynolds $Re = 10^5$:

$$2,5.10^{-2} \leq \frac{\sqrt{u^2}}{U_c} \leq 3,7.10^{-2}$$

La figure n° I-7 montre l'évolution de la viscosité

$\frac{\sqrt{u^2}}{U_c}$ $\frac{\sqrt{v^2}}{U_c}$ $\frac{\sqrt{w^2}}{U_c}$
 o x
 longitudinale radiale angulaire

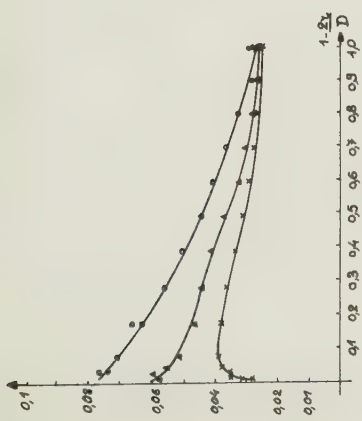


Figure n° I-6
Intensités relatives de turbulence

(d'après LAUFER)

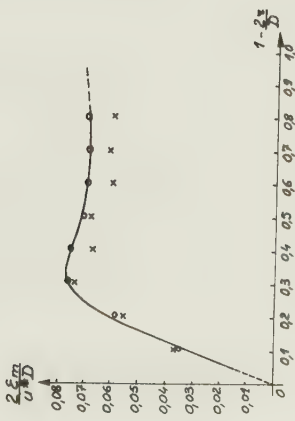


Figure n° I-7 Viscosité par turbulence

o LAUFER $\frac{U_c \times D}{\nu} = 5.10^5$
 $\frac{U_c^*}{U_c} = 0.035$
 x NUNNER $\frac{U_c^*}{U_c} = 0.045$

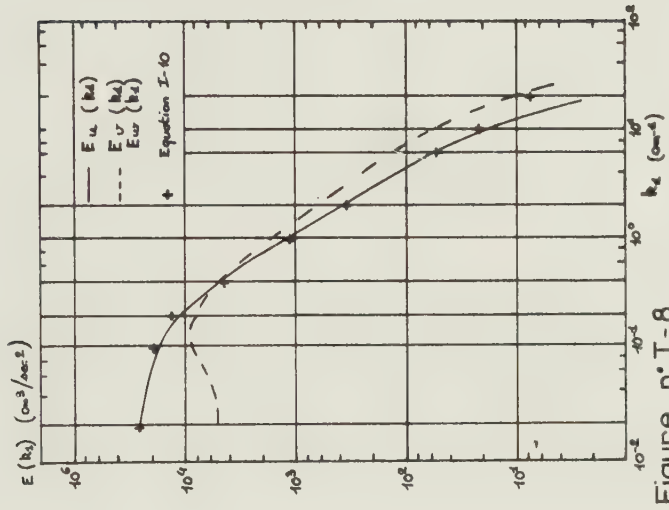


Figure n° I-8

Spectres énergétiques
 monodimensionnels de turbulence
 (d'après LAUFER)

par turbulence ϵ dans une section droite [d'après 29]. Y sont représentés des points calculés à partir de mesures de forces de Reynolds (corrélations $\overline{uv}$ de Laufer et Nunner) et une courbe théorique déduite de l'équation :

$$\frac{2\epsilon}{u^*D} = u^* \times \left(\frac{1-2r}{D} / \frac{d\bar{v}}{d(\frac{2r}{D})} \right) \quad [22]$$

On voit que pour $\frac{2r}{D} < 0,5$, cette viscosité turbulente est pratiquement constante, ce qui illustre l'homogénéité de l'écoulement au voisinage de l'axe de la conduite.

Nous rappellerons également quelques résultats relatifs aux spectres énergétiques de turbulence * qui nous seront utiles.

La valeur quadratique moyenne de la composante fluctuante de vitesse selon une direction, u^2 par exemple, est une mesure de la fraction correspondante de l'énergie cinétique de turbulence. Considérant u comme une somme infinie d'oscillations harmoniques, cette énergie cinétique est somme des contributions de toutes les fréquences :

$$\overline{u^2} = \int_0^{\infty} E_1(n) dn.$$

$E_1(n)$ est la fonction de distribution énergétique monodimensionnelle. Des spectres énergétiques monodimensionnel $E_1(n)$, $E_2(n)$ (relatif à la composante v) et $E_3(n)$ (relatif à w) = $f(n)$ ont été faits par LAUFER [23] sur l'axe d'une conduite cylindrique. Ils sont représentés figure n° I-8 sous la forme $E(k_1) = f(k_1)$, $k_1 = \frac{2\pi n}{Uc}$ (nombre d'onde).

On voit que la répartition en fréquence de l'énergie cinétique n'est pas isotrope, le niveau énergétique de la composante n étant plus élevé aux basses fréquences et plus bas aux hautes fréquences. Ce phénomène est dû au fait qu'une partie de l'énergie de cette composante est transmise aux deux autres par corrélation pression-gradient de vitesse, et que ce transfert s'effectue mieux aux fréquences élevées.

Différentes relations théoriques permettent de décrire les spectres monodimensionnels selon les domaines de fréquences. Le domaine le mieux défini est celui où le transfert énergétique des gros tourbillons aux petits se fait uniquement par inertie : La relation prend la forme $E(k_1) \propto k_1^{-5/3}$ (KOLMOGOROFF). Il peut être très étendu lorsque

* Une étude théorique complète de ce problème est présentée dans l'ouvrage de HINZE.

le nombre de Reynolds est élevé (viscosité dynamique négligeable) (figure n° I-8 ; $Re = 500\ 000$) mais disparaît presque aux faibles nombres de Reynolds.

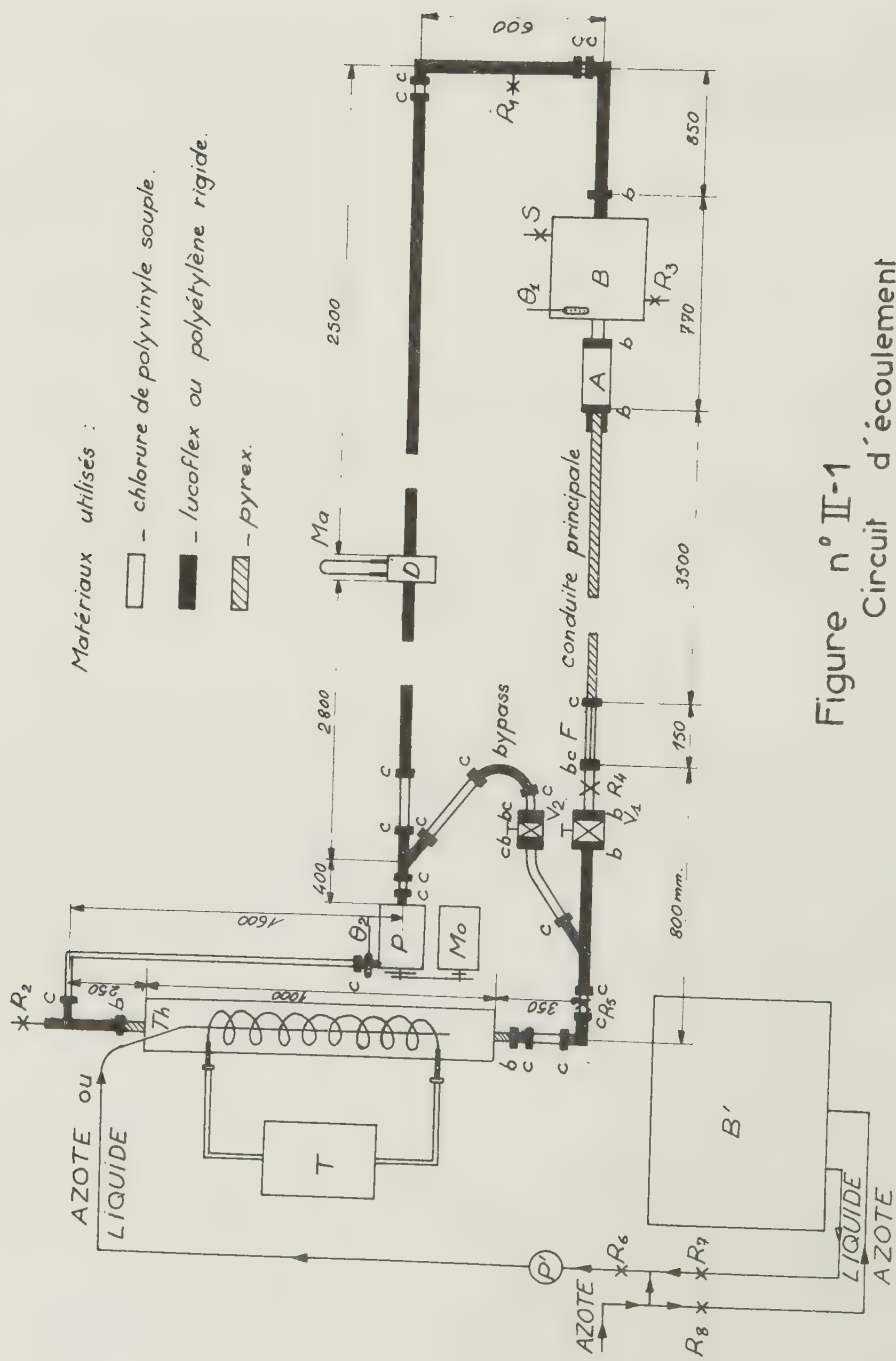
VON KARMANN a proposé une formule d'interpolation qui couvre l'essentiel du spectre (à l'exception de la zone dite "permanent aux très faibles fréquences et celle des hautes fréquences où la viscosité joue à nouveau un rôle important):

$$I-10 \quad E_1(k_1) = \frac{2}{\pi} \Lambda_f \overline{u^2} \left[1 + \frac{16}{9} k_1^2 \Lambda_f^2 \right]^{-5/6}$$

qui tend vers la relation de KOLMOGOROFF aux nombres d'ondes élevés.

Nous avons calculé quelques valeurs de $E_1(k_1)$ en utilisant pour l'échelle intégrale de turbulence la relation proposée par MARTIN et JOHANSSON [24] $\Lambda_f = 1,692 \times 10^{-2} (Re \times 10^{-3})^{0,509}$ et en ajustant la valeur de $E_1(10^{-1})$ à celle expérimentale de Laufer ($Re = 500\ 000$). Il apparaît que cette formule décrit bien le spectre expérimental de Laufer, alors qu'elle suppose en principe une turbulence isotrope. Pour $k_1 > 10$, l'écart devient sensible et $E_1(k_1)$ évolue vers $(k_1)^{-7}$ (figure n° I-8).

Il est prévisible que la formule de VON KARMANN décrive moins bien le spectre de fréquence aux nombres de Reynolds plus faibles, puisque la zone d'inertie tend à disparaître. Ceci a été confirmé par des mesures récentes effectuées par PATTERSON et ZAKIN. $E_1(k_1)$ tend alors plus rapidement vers $(k_1)^{-7}$. LIEPPMANN a montré que, en turbulence isotrope, la relation d'interpolation $E_1(k_1) = \frac{2}{\pi} \overline{u^2} \frac{\Lambda_f}{1 + \Lambda_f^2 k_1^2}$ restait acceptable sur la plus grande partie mesurable du spectre.



C H A P I T R E I I

MISE EN ŒUVRE DE LA METHODE POLAROGRAPHIQUE

II.1 - Description du dispositif expérimental

Nous avons réalisé le dispositif expérimental représenté sur la figure n° II-1, qui permet d'obtenir un écoulement établi dans les trois régimes précédemment décrits au niveau de la cellule de mesure A.

II.1.1 - Dispositif d'écoulement

La pompe centrifuge P dont toutes les pièces sont en chlorure de polyvinyle (à l'exception de l'axe en inox gainé) est mise en rotation par le moteur électrique M. Un jeu de poulies permet deux vitesses de rotations.

A la sortie de cette pompe, un tuyau souple en chlorure de polyvinyle conduit le liquide au sommet d'une colonne de thermostatisation en pyrex, Th. Du pied de cette colonne, le liquide est amené à la conduite principale par la vanne V_1 en chlorure de polyvinyle. Un bypass, commandé par la vanne V_2 en chlorure de polyvinyle, permet de maintenir un débit pratiquement constant au niveau de la pompe. En outre, une action combinée sur les vannes V_1 et V_2 permet de régler le débit dans la conduite principale avec une grande sensibilité.

A l'entrée de la conduite principale, sur une longueur de 150 mm, un faisceau de tubes en verre F de diamètre 10 mm brise les gros tourbillons issus de la vanne V_1 .

L'écoulement s'établit alors dans un tube en pyrex de diamètre intérieur 50 ± 1 mm sur une longueur de 3500 mm soit 70 diamètres. L'extrémité aval du tube a été collée à l'araldite dans un

manchon en lucoflex d'une longueur de 50 mm, légèrement conique, afin d'obtenir un raccord sans aucun ressaut avec la cellule de mesure A, de diamètre intérieur 50,0 mm (figure n° II-2). La cellule A est suivie d'un bac tranquillisateur à sortie profilée et d'une section de conduite en polyéthylène rigide, de diamètre intérieur 45,0 mm, prévue pour des mesures auxiliaires.

Sur la conduite de retour en polyéthylène rigide, de diamètre intérieur 50 mm, un débitmètre à diaphragme D a été placé à 2500 mm du coude amont et à 2800 mm du confluent avec le bypass. La conduite a été alésée à 50,0 mm sur 500 mm en amont et en aval du débitmètre et l'absence de tout ressaut a été contrôlée.

Le raccordement des différents éléments a été fait à l'aide de brides b, ou par serrage d'éléments souples sur des embouts rigides par colliers serflex c.

En amont et en aval de la pompe, au niveau du faisceau F et de chaque coude (en polyéthylène rigide) des éléments souples en chlorure de polyvinyle ont été placés afin d'éviter la propagation des vibrations.

Les robinets R_1 et R_2 permettent la purge, et la soupape S l'élimination de l'azote de dégazage. Les robinets R_3 , R_4 et R_5 assurent une vidange totale du liquide.

La température du liquide est mesurée à $0,1^\circ \text{C}$ près à l'entrée du bac tranquillisateur (θ_1) et un contrôle est prévu à la sortie de la pompe (θ_2)

La conduite principale et celle de retour sont parallèles dans un plan légèrement incliné sur l'horizontale (de ce fait, les poches gazeuses peuvent être éliminées au niveau du diaphragme, de R_1 , ou de S) Elles sont fixées à un bâti rigide en P.A.I. par l'intermédiaire de colliers recouverts de caoutchouc souple. Toutes les pièces au contact du liquide polarographique sont évidemment chimiquement inertes. Elles sont toutes électriquement neutres, exception faite pour l'anode et les microcathodes.

II.1.2. Dispositif d'alimentation et de dégazage

Les 55 litres de liquide nécessaires au remplissage du circuit d'écoulement sont stockés dans le bac B' et préalablement dégazés par barbotage d'azote. Ils sont introduits dans la colonne de thermostatisation par un tuyau souple en polyéthylène à l'aide d'une pompe à galet

Wabb, P'. L'azote nécessaire au second dégazage (dans le circuit même) est introduit par la même voie, et évacué par la soupape 5. Les robinets R_6 , R_7 , R_8 permettent de réaliser successivement ces trois opérations (premier dégazage. Remplissage. Second dégazage).

II.1.3. Thermostatisation

La colonne en pyrex, Th, de longueur 1000 mm et diamètre intérieur 100 mm contient un triple serpentín en pyrex, sur une longueur de 800 mm, relié à un thermostat. Ce dernier envoie un débit d'eau pouvant atteindre 15 l/mm dont la température est constante à 0,05° C près. Ce dispositif s'est révélé suffisant pour maintenir la température constante à 0,2° C près au niveau de la cellule de mesure, quelle que soit la vitesse de l'écoulement supérieure à 0,5 cm/s. Nous avons vérifié que la température mesurée à l'entrée du bac tranquillisateur était identique à celle du liquide au niveau de la sonde.

II.1.4. Mesure des débits

Le débitmètre à diaphragme D a été construit selon la norme AFNOR n° NF 10-101. Il est relié à un tube en U (diamètre intérieur 6 mm) servant de manomètre différentiel. Deux robinets de purge se sont révélés indispensables pour éliminer les poches gazeuses qui se formaient au niveau du diaphragme à chaque dégazage.

Une échelle millimétrique placée derrière le tube en U permet la mesure des dénivellations par visée optique au cathétomètre.

II.1.5. Bac tranquillisateur B

Il a été conçu pour obtenir un écoulement "piston" à la sortie aval et pour collecter les bulles d'air ou d'azote. Il est profilé en aval en pavillon de trompette (courbure constante). La conduite aval a un diamètre de 45 mm et l'écoulement y est "piston" et laminaire à grande vitesse. Trois filtres doubles brisent les tourbillons. Ils sont constitués de tulle de nylon (maille de 1 mm) tendu sur des cadres en lucoflex. Une cible brise-jet C, centrée sur l'axe de la conduite amont, a été placée à 70 mm de l'entrée du bac. Le couvercle en plexiglass,

amovible, permet une observation directe de l'écoulement. La prise de température θ_1 et l'électrode de référence Réf traversent le couvercle en plexiglass à 30 mm de l'entrée du bac de part et d'autre de la conduite amont.

II.1.6. Cellule de mesure

Elle est représentée sur les figures II-2 et II-3.

C'est un élément de conduite de 192 mm de longueur et 50,0 mm de diamètre dont une portion C, ajustée avec précision, est amovible. Le support de sonde S_1 peut ainsi être ôté et changé facilement sans que son étanchéité ait à en souffrir. Le presse étoupe P.E, l'embout E, et les joints J et J' et J'' assurent l'étanchéité de la conduite et permettent le déplacement de la cathode K sur tout le diamètre. Un serrage approprié de C par les goujons filetés G (au nombre de 4) évite tout ressaut à l'intérieur de la conduite. L'emboîtement amont satisfait cette même condition impérative.

L'anode en nickel, cylindre de 50 mm de longueur et de 0,3 millimètre d'épaisseur, est plaquée sur la paroi de la conduite, à son extrémité aval. Le ressaut qu'elle crée est ainsi sans importance. Une languette en Nickel noyée dans la bride et collée à l'alaldite permet un contact électrique externe,

La prise de pression statique P est utilisée lorsque la sonde S_1 est remplacée par une sonde Pitot. Elle est située dans la même section droite que la prise de pression totale du Pitot.

Le dispositif permettant de déplacer la sonde dans un plan axial (vertical ou horizontal selon le montage des brides) est représenté figure n° II-3.

Un triangle en acier T ajusté dans un guide en Lucoflex G interdit toute rotation de l'ensemble, Il se termine par une tige filetée au pas de 1 mm, F, qui permet des déplacements verticaux inférieurs à 0,1 mm par rotation du bouton moleté V. Ces déplacements sont repérés au millimètre près par l'index I sur l'échelle E, et à 0,1 mm près par l'index I' sur le bouton molleté. La jonction entre le triangle et le support de sonde se fait par l'intermédiaire du manchon isolant en lucoflex B solidaire du triangle et qui se visse sur le support de sonde. Un écrou de blocage E' est prévu. Le contact électrique externe se fait au

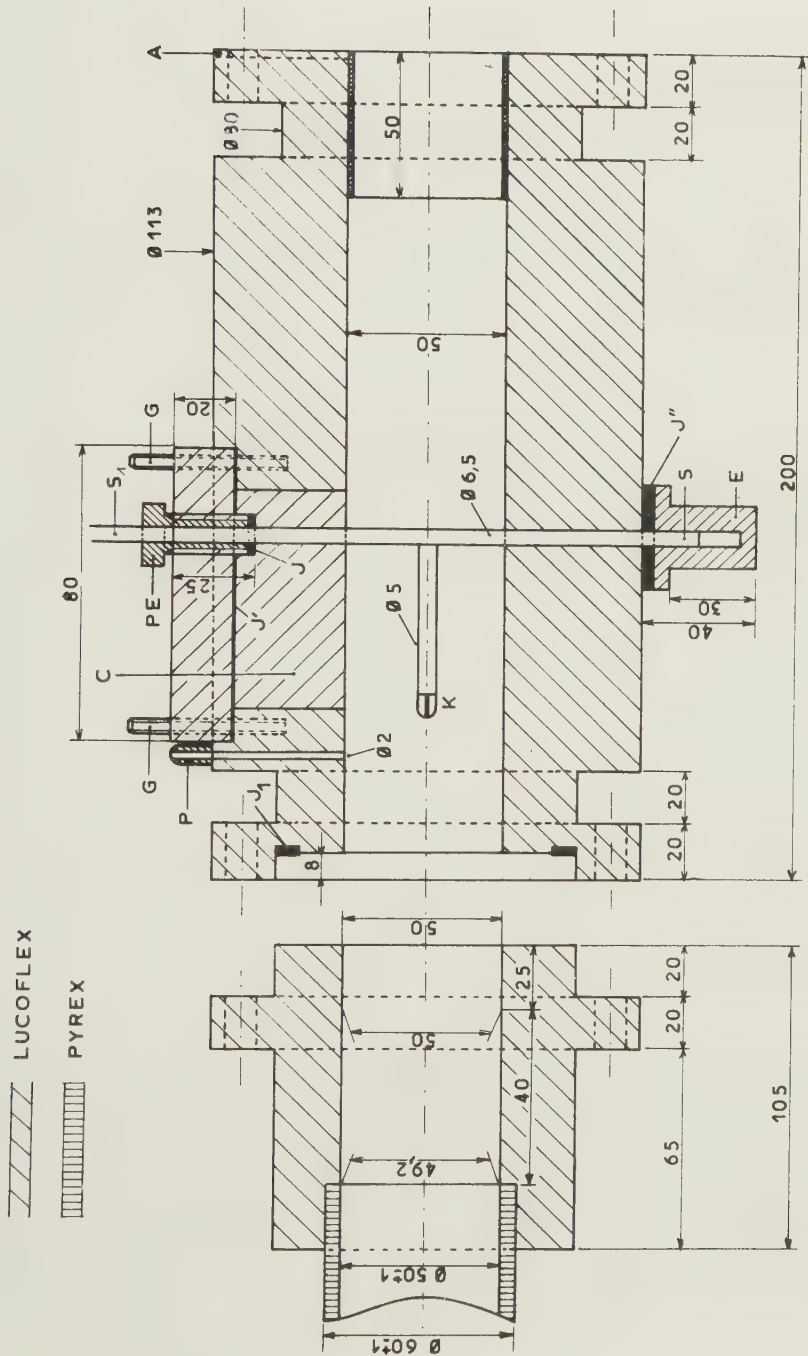


Figure n° II-2 Cellule de mesure - Raccordement amont

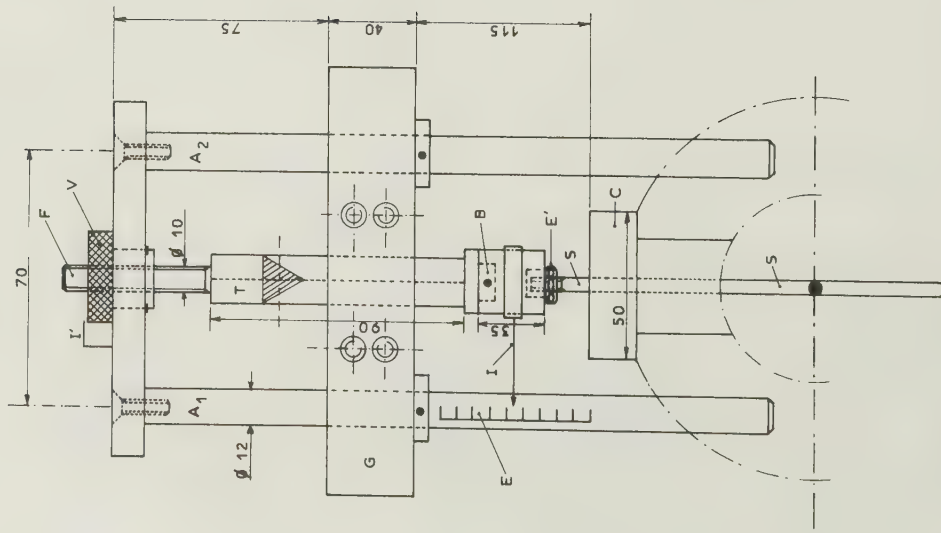
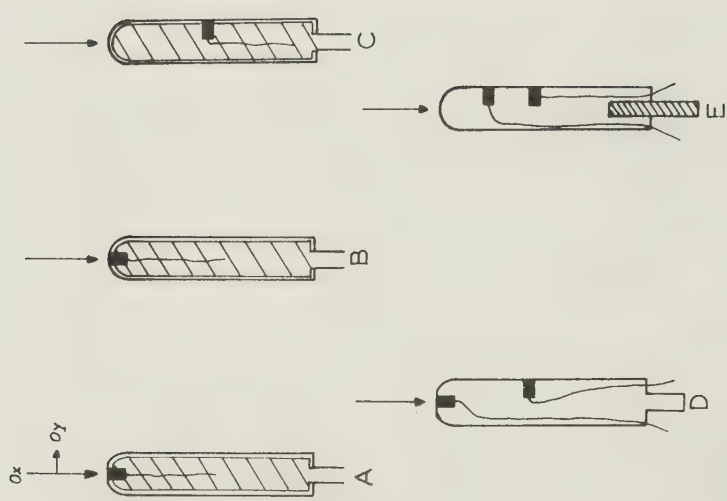


Figure n° II-3



les flèches indiquent la
direction de l'écoulement

echelles : ax : x1
oy : x2

Figure n° II-4

Les sondes polarographiques

niveau de E'.

Le guide G est fixe, serré sur les tiges support A₁ et A₂ en laiton. Le bouton molleté est fixé sur le support Su par un clip. Le jeu du bouton molleté est repéré à chaque centrage de la sonde et tout déplacement ultérieur se termine par une rotation dans le même sens, ce qui supprime toute erreur sur la position réelle de la cathode. Le centrage préliminaire est fait à l'aide d'un gabarit.

II.1.7. Micro-électrodes et sondes

Nous avons choisi l'utilisation du platine, métal chimiquement inerte et inattaquable lorsqu'il est le siège d'une réduction électrochimique. Des fils de platine de diamètre 1 mm ont été soudés à l'étain sur un support cylindrique en laiton, l'ensemble étant noyé dans l'araldite. La pièce était ensuite tournée au diamètre de 5 mm sur une longueur de 50 mm et seule la section droite des fils de platine apparaissait au contact de la solution. Pour les montages nécessitant deux électrodes, les fils de platine étaient soudés à l'étain sur de petits supports en cuivre reliés à des fils de nickel de diamètre 0,3 mm, l'ensemble étant encastré dans un support cylindrique en plexiglass et noyé dans l'araldite.

Dans tous les cas, l'araldite, préalablement chauffée pour éliminer les bulles et la rendre fluide, a assuré une étanchéité rigoureuse et de longue durée. Nous avons constaté en particulier, au microscope, que le contact platine-araldite était excellent et qu'ainsi seule la section droite des fils pouvait être au contact de la solution.

Les sondes ainsi obtenues étaient ensuite polies au papier émeri 4-0 et à l'alumine 3h, et 12h. Seule l'électrode et son voisinage immédiat étaient polis à l'alumine 24h. L'ensemble était ensuite soigneusement dégraissé et rincé à l'eau permutée. Dans ces conditions, l'intensité du courant limite polarographique peut-être considérée comme fonction de la surface géométrique de l'électrode seule.

Nous n'avons pas eu recours à un polissage électrochimique qui nous paraissait superflu. Il faut noter que le platine se recouvre d'un film d'oxyde si le potentiel appliqué dépasse + 1 V, et d'un film d'hydrogène adsorbé si ce potentiel devient trop réducteur. Il nous

est arrivé d'atteindre le potentiel de dégagement de l'hydrogène. Nous faisons disparaître le film par traitement oxydant à + 0,9 V.

La figure n° II-4 montre les dispositions des électrodes sur les sondes dont l'axe longitudinal était parallèle à la direction moyenne de l'écoulement étudié.

Sonde A : son nez est hémisphérique (diamètre 5 mm) aplati et l'électrode est plane, frontale à l'écoulement. La partie plane du nez à un diamètre de 3 mm.

Sonde B : son nez est hémisphérique (diamètre 5 mm) et l'électrode est une calotte sphérique, frontale à l'écoulement.

Sonde C : son nez est hémisphérique (diamètre 5 mm) et l'électrode est la section du fil par le cylindre support de diamètre 5 mm. Elle est tangentielle à l'écoulement.

Sonde D : son nez est hémisphérique (diamètre 5 mm) aplati. Deux électrodes, l'une frontale plane, l'autre tangentielle y sont encastrées.

Sonde E : son nez est hémisphérique (diamètre 5 mm). Deux électrodes tangentielles y sont encastrées.

Le tableau II-1 donne les caractéristiques détaillées des sondes des différents types (A, B, C, D, E) utilisées lors de nos manipulations.

Les aires des électrodes ont été évaluées par pesée de leur photographie microscopique (grandissement linéaire : $\gamma = 155$) et les rayons calculés en supposant les électrodes parfaitement circulaires.

Pour les sondes de type B et C, nous avons négligé l'effet de la courbure de la surface sur le flux local de matière, et conservé la relation $\phi = 4 C_0 r_0 D$, en diffusion pure.

Les photographies microscopiques permettent d'évaluer l'aire de la section droite des fils de platine. Pour une calotte sphérique, l'aire réelle est légèrement plus importante :

La distance curviligne entre le centre et la périphérie de l'électrode

$$\text{est : } x_0 = R \theta_0 \text{ avec } r_0 = R \sin \theta_0 \text{ soit } \theta_0 = \text{Arc sin } \frac{r_0}{R}$$

$$x_0 = R \text{ Arc Sin } \frac{r_0}{R} = R \left(\frac{r_0}{R} + \frac{r_0^3}{6R^3} + e \left(\frac{r_0^5}{R^5} \right) \right) \approx r_0 + \frac{r_0^3}{6R^2}$$

En assimilant x_0 à r_0 on commet une erreur relative

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r_0^2}{6R^2} \leq \frac{1}{150}$$

L'aire de la calotte sphérique est $S = \int_0^{\theta_0} 2 \pi R \sin \theta \times R d\theta = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta_0)$

avec $\theta_0 = \frac{x_0}{R} \approx \frac{r_0}{R} + \frac{r_0^3}{6R^3}$; $S = \pi \left(r_0^2 - \frac{r_0^4}{4R^2} \right)$

L'erreur relative commise sur la mesure de l'aire est donc :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{r_0^2}{4R^2} \leq 1\%$$

Pour l'électrode tangentielle, l'aire est comprise entre celle du disque et celle de la calotte sphérique.

Nous considérerons toujours que l'aire de l'électrode est celle du disque plan de rayon r_0 .

TYPE A	AIRE et RAYON de L'ELECTRODE cm ² , cm	DISTANCE DU CENTRE DE L'ELECTRODE AU PLAN D'ARRET - cm -
n° 1	$S = 0,682.10^{-2}$; $r_0 = 0,047$	
n° 2	$S = 0,773.10^{-2}$; $r_0 = 0,050$	
TYPE B	$S = 0,697.10^{-2}$; $r_0 = 0,047$	
TYPE C		
n° 1	$S = 0,615.10^{-2}$; $r_0 = 0,044$	1,13
n° 2	$S = 0,797.10^{-2}$; $r_0 = 0,050$	1,55
TYPE D		
Electrode frontale	$S = 0,592.10^{-2}$; $r_0 = 0,044$	
" tangentielle	$S = 0,642.10^{-2}$; $r_0 = 0,045$	1,55
TYPE E		
Electrode Amont	Aire non mesurée } $r_0 \approx 0,050$	1,55
" Aval		2,55

TABEAU II-1

II.1.8. Circuit électrique

Nous avons utilisé un circuit à trois électrodes représenté sur la figure n° II-5.

Il se compose de :

1) une source de tension comprenant une pile à mercure G (force électromotrice 4,05 V) reliée à un montage potentiométrique P. Ce dernier permet de porter la cathode à un potentiel positif ou négatif par rapport à l'anode de façon continue, sans que la pile débite de façon notable.

2) Un circuit courant qui relie les cathodes K_1 ou K_2 (contacteur c_1) et l'anode A à la source de tension. Il comprend en outre un ampèremètre principal Amp. 1 et un ampèremètre secondaire Amp.2 qui n'a été utilisé que pour l'étude préliminaire du circuit électrique. Nous avons utilisé des micro-ampèremètres enregistreurs Kipp (type micrograph BD 1) dont la sensibilité est comprise entre $0,1 \mu A$ et $5 \mu A$ pleine échelle en cinq gammes (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5)

L'interrupteur double c_2 ferme simultanément le circuit pile et le circuit courant.

3) Un circuit qui permet de mesurer la différence de potentiel entre la cathode K_1 ou K_2 et l'électrode de référence au calomel Ref. L'interrupteur double c_3 permet de mesurer les courants de réduction sans que le voltmètre affecte leurs intensités. Nous avons utilisé un voltmètre différentiel Philips type G.M. 6000 d'impédance de sortie $Z = 10 M \Omega$. Pour l'étude du comportement du circuit électrique nous avons utilisé un voltmètre digital Solartron dont l'indépendance d'entrée était supérieure à $5000 M \Omega$.

L'ensemble du circuit a été monté dans une boîte en aluminium reliée à la terre et les sorties K_1 , K_2 , A et M se font par fiches coaxiales. Ces précautions ne sont justifiées que pour l'étude des fluctuations éventuelles du courant de réduction.

II.2 - Propriétés du réactif polarographique choisi

La réduction du ferricyanure comme l'oxydation du ferrocyanure sont particulièrement rapides. Les courbes expérimentales sont ainsi très proches des courbes théoriques jusqu'à des vitesses d'écoule-

Concentration
(mole cm⁻³)

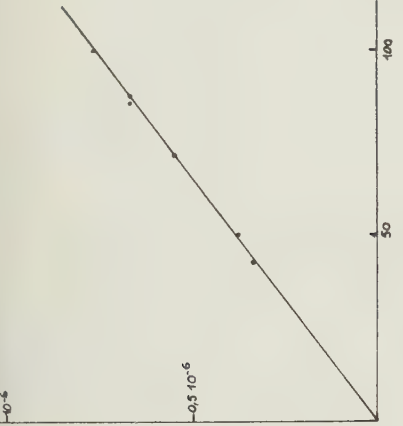


Figure n° II-6 Absorption du ferricyanure
(courbe $c_0 \leftrightarrow h$)

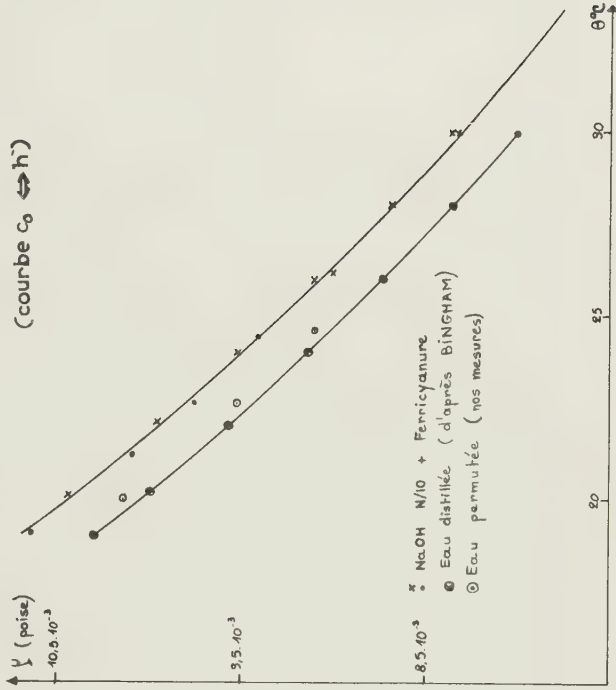


Figure n° II - 7 Viscosité cinématique

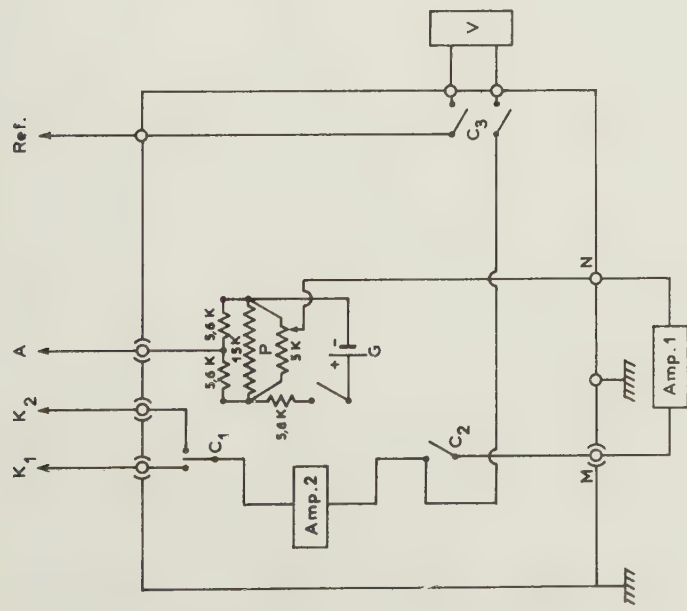


Figure n° II-5 Circuit électrique

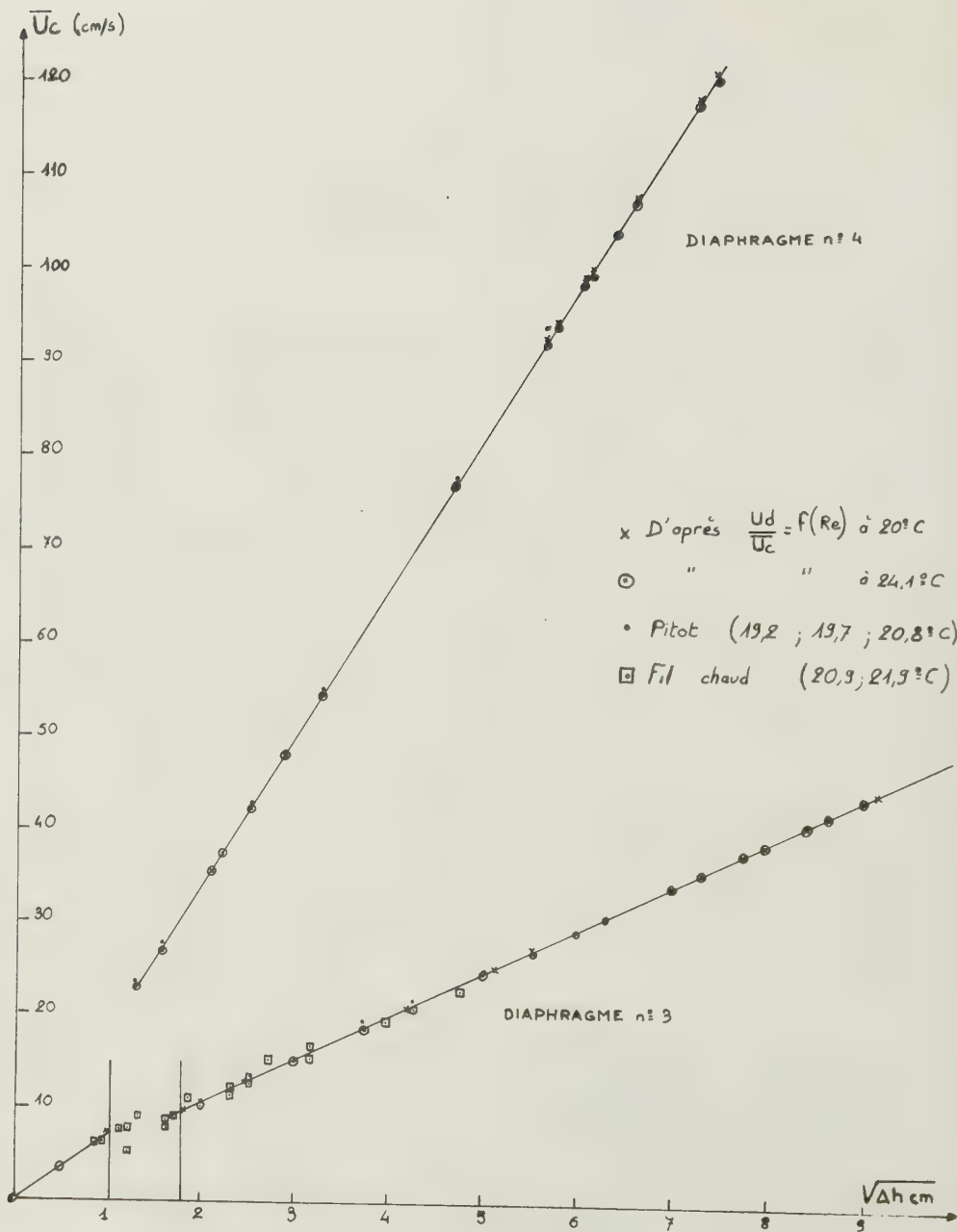


Figure n° II-8 Etalonnage des vitesses
longitudinales moyennes
(sur l'axe de la conduite)

ment forcé considérables. La migration peut être rendue négligeable par addition d'un excès de soude ou de chlorure de potassium. On utilise en général des mélanges équimoléculaires de ferrocyanure et ferricyanure de potassium en solution sodique [5, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Pour faciliter les corrections sur les courants de diffusion, nous avons préféré l'utilisation de solutions N/10 de soude prolabo R.P. dans lesquelles était dissous seulement du ferricyanure de potassium très pur (Merck ou Prolabo R.P.) en concentrations comprises entre 10^{-7} et 10^{-6} mole/cm³.

L'eau utilisée pour préparer ces solutions était purifiée par passage dans des résines échangeuses SADON. Sa résistivité était comprise entre $8,5 \cdot 10^{-5}$ et $1,6 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ avant dégazage, selon les durées de stockage. Après addition de soude, cette résistivité n'était plus que de $45 \Omega \cdot \text{cm}$ (mesurée au conductimètre tacussel CD 6).

Ces solutions se sont révélées stables, et utilisables pendant 8 à 10 jours après leur préparation.

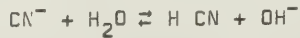
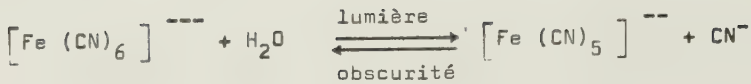
Toutefois, trois phénomènes nous ont amenés à contrôler en permanence la concentration en ferricyanure de potassium :

1) celui-ci s'adsorbe sur les parois inertes jusqu'à une certaine saturation où le phénomène devient inappréciable.

2) sous l'action de la lumière, il a tendance à flocculer en présence de soude et à donner des dépôts. Ce phénomène, indécélable durant les 24 premières heures d'existence de la solution, s'accélère au cours du temps. Nous avons dû mettre notre circuit d'étude à l'abri de la lumière pour atténuer cet effet, sans pouvoir le supprimer totalement. Une analyse du dépôt a montré que le fer restait bien complexé essentiellement sous forme de ferricyanure (absence totale de Fe^{+++} . L'action du sulfocyanure de potassium est négative).

3) Par réduction, le ferricyanure se transforme progressivement en ferrocyanure. Toutefois, le courant de réduction ne dépassant jamais $5 \mu \text{A}$, on peut légitimement considérer que la concentration moyenne du ferricyanure reste constante au cours d'une expérience. En effet, $\frac{\Delta C_o}{C_o} = 1,4 \cdot 10^{-5}$, lorsque le courant de réduction conserve la valeur maximale (exceptionnelle) de $5 \mu \text{A}$ pendant 10^{+4} secondes.

Le ferricyanure est également susceptible d'une décomposition lente à la lumière [7] :



Mais en présence d'un excès de soude et à l'abri de la lumière, ce phénomène est pratiquement inexistant.

Nous avons donc mesuré, avant et après chaque manipulation, la concentration en ferricyanure par spectrophotométrie d'absorption (spectrographe Beckmann). Le ferricyanure absorbe dans le visible, la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption est de 427 mμ. Sur la figure n° II-6 est tracée la courbe d'étalonnage (hauteur du pic d'absorption en mm en fonction de la concentration en mole/cm³) qui a servi à la détermination des concentrations.

Coefficients de diffusion moléculaire :

Nous avons utilisé les valeurs expérimentales déterminées par EISENBERG et collaborateurs [27] par la méthode du capillaire.

Pour le ferricyanure de potassium : $D = 2,5 \cdot 10^{-10} \frac{I}{\mu}$

Pour le ferrocyanure de potassium : $D = 2,15 \cdot 10^{-10} \frac{I}{\mu}$

Ces relations se justifient théoriquement [28] :

En effet, le coefficient de diffusion est lié à la mobilité u de la particule, ionique ou non, par la relation :

$$D = \frac{RT}{N} \times u \quad \text{où } N \text{ est le nombre d'Avogadro}$$

Si le milieu peut être considéré comme électriquement neutre et continu pour la particule, les forces qui s'opposent à son mouvement sont uniquement celles de friction. Par suite, en appliquant la relation de Stokes : $u = \frac{1}{6\pi\eta r_i}$ où r_i est le rayon ionique ou moléculaire efficace et on obtient finalement :

$$D = \frac{RT}{N} \times \frac{1}{6\pi\eta r_i} = Cte \times \frac{T}{\mu} \quad (\text{relation d'ENSTEIN})$$

II.3 - Mesures et étalonnages préliminaires

Les grandeurs hydrodynamiques indispensables à la con-

naissance du régime d'écoulement sont :

- la viscosité cinématique μ et la masse volumique ρ du fluide. On en déduit la viscosité dynamique $\nu = \frac{\mu}{\rho}$.

- la vitesse débitante, rapport du débit à la surface de la section droite de la conduite : $U_d = \frac{Q}{S}$. On en déduit le nombre de Reynolds:

$$Re = \frac{U_d \times D}{\nu}$$

D'autre part, la connaissance de la valeur exacte de la vitesse moyenne longitudinale sur l'axe de la conduite est pour nous essentielle puisque c'est sur cet axe que nous placerons les sondes polarographiques pour étudier leur comportement.

II.3.1. Viscosité cinématique et masse volumique

Viscosité cinématique :

Elle a été mesurée avec un viscosimètre à capillaire. Les valeurs sont présentées sur la figure n° II-7. Pour les solutions de soude N/10 contenant du ferricyanure de potassium à la concentration voisine de $0,66 \cdot 10^{-6}$ mole/cm³, nous avons choisi une courbe d'étalonnage moyenne entre deux séries de mesures.

A 20° C, $\mu = 1,043 \pm 0,003$ Cp ; $\frac{\Delta \mu}{\mu} \# 3 \cdot 10^{-3}$ (19° C < θ < 25° C).

Les mesures faites avec l'eau permutée seule donnent des valeurs supérieures (de 1% environ) à celles données par le "Handbook of Chemistry and Physics" d'après BINGHAM, pour l'eau distillée.

Cet écart peut s'expliquer par le fait que nous utilisons de l'eau permutée non dégazée de laquelle seuls les corps ioniques sont absents, et non par de l'eau distillée.

Masse volumique :

La masse volumique de l'eau permutée, mesurée avec un ballon jaugé de 250 cm³, à 20° C est $\rho = 0,999$ g/cm³ ce qui est conforme aux données des tables. Par addition de soude, la masse volumique de la solution N/10 est $\rho = 1,003$ g/cm³ à 20° C. Nous avons négligé l'influence de la température ($2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³/° C) et l'incidence de la masse de ferricyanure ajouté ($\Delta \rho < 2,2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³).

II.3.2. Vitesse débitante

Elle peut être mesurée directement, en cours de manipulation, à l'aide du débitmètre à diaphragme placé sur la conduite retour. Nous avons utilisé quatre diaphragmes, couvrant la gamme $0,5 \text{ cm/s} < U_d < 125 \text{ cm/s}$. Ces diaphragmes ont été étalonnés par pesée des débits d'eau brute (masses d'eau de 50 et 100 kg, durées d'écoulement supérieures à 45 secondes), correspondant à des dénivellations Δh du manomètre comprises entre 1 cm et 100 cm. Les mesures se sont révélées reproductibles à mieux que 1% et conformes à la loi parabolique : $Q^2 = 2g \Delta h \times f$ (géométrie).

Le tableau II-2 donne les résultats de cet étalonnage.

DIAPHRAGME	Diamètre de l'Orifice	Vitesse cm/s Débitante	Gamme Reynolds (Réactif à 20°C)
n° 1	7,9 mm	$U_d = 0,64 \sqrt{\Delta h}$ cm	300 < Re < 3000
n° 2	13 mm	$U_d = 1,85 \sqrt{\Delta h}$	900 < Re < 9000
n° 3	18,5mm	$U_d = 3,60 \sqrt{\Delta h}$	1720 < Re < 17200
n° 4	33,1mm	$U_d = 12,50 \sqrt{\Delta h}$	6000 < Re < 60000

TABEAU II-2

Le liquide manométrique étant le même que celui qui circule dans la conduite, cet étalonnage est donc valable pour le réactif polarographique.

II.3.3. Vitesse moyenne $\bar{U}_c$ sur l'axe de la conduite

Sa mesure directe étant impossible lors des études de transfert de matière, nous avons dû faire un étalonnage préalable, avec de l'eau permutée, $\bar{U}_c$ étant mesurée à l'aide d'une sonde de Pitot dans

les conditions décrites au paragraphe II.1.6.

Un manomètre incliné de 9° sur l'horizontale ne permet de mesurer correctement que des valeurs de $\bar{U}_c$ supérieures à 17,6 cm/s qui correspondent déjà à un régime d'écoulement turbulent. Nous avons donc dû utiliser un anémomètre à film chaud pour les valeurs de $\bar{U}_c$ comprises entre 1 cm/s et 17,6 cm/s.

En régime laminaire, lorsqu'on opère par vitesses croissantes, le rapport $\frac{U_d}{\bar{U}_c}$ se maintient à 0,5 jusqu'à un nombre de Reynolds égal à 1800, seuil approximatif d'apparition des instabilités. Par contre, cette valeur n'est atteinte qu'au dessous de 1600 lorsqu'on opère par vitesses décroissantes. Pour $Re > 1600$, la dispersion des valeurs est très grande et s'écarte de 0,5 par valeurs supérieures lorsque croît le nombre de Reynolds.

En régime turbulent, toutes nos manipulations ont été faites à des températures comprises entre $21,1$ et $24,4^\circ$ C. D'un extrême à l'autre, la viscosité cinématique varie de $\frac{\Delta \nu}{\nu} = 7,5 \%$, ce qui impose la même variation relative du nombre de Reynolds, mais une variation relative beaucoup plus faible du rapport $\frac{U_d}{\bar{U}_c}$: elle passe de 0,26 % pour $Re = 6 \cdot 10^4$ à 1% pour $Re = 4 \cdot 10^3$ et 1,7 % pour $Re = 3 \cdot 10^3$.

Cette remarque nous a conduit à tracer les courbes d'étalonnage représentées figure n° II-8 qui permettent d'évaluer la vitesse $\bar{U}_c$ correspondant à une dénivellation Δh lue au manomètre du débitmètre à diaphragme. Y sont représentées des mesures directes de $\bar{U}_c$ faites avec le tube de pitot et la sonde à film chaud, et des valeurs déduites à 20° C et $24,1^\circ$ C d'une courbe auxiliaire $\frac{U_d}{\bar{U}_c} = f(Re)$, pour comparaison. Au cours des expériences de transfert, ces deux courbes peuvent être utilisées pour l'évaluation directe de $\bar{U}_c$ en régime turbulent, à toute température, par la mesure de Δh . Nous estimons que l'erreur ainsi commise sur $\bar{U}_c$ est toujours inférieure à 2%.

En conclusion, il apparaît que toute mesure dans la zone transitoire $1800 < Re < 3000$ est très aléatoire et que l'évaluation de $\bar{U}_c$ n'est réellement précise que si $Re < 1600$ et $Re > 4000$.

II.3.4. Mesures électriques

Nous devons mesurer les intensités des courants de réduction en régime de diffusion établi, lorsque la cathode est portée

successivement à des potentiels connus, décroissants par rapport à celui de la solution au point où est placé cette cathode.

La tension E mesurée au voltmètre est égale à $E_K - E_{ref} + e$, où E_K est le potentiel de la cathode par rapport à celui de la solution au point où elle se trouve, E_{ref} le potentiel de l'électrode de référence par rapport à celui de la solution au point où elle est située, et e la chute ohmique de tension $K - Réf$.

L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en chlorure de potassium, impolarisable et fidèle. Son potentiel relatif à l'électrode normale à hydrogène, exprimé en Volt à la température $\theta^\circ C$, est donné par la relation :

$$E_{réf} = + 0,242 - 0,00065 (\theta - 25), \text{ quel que soit le courant qui la traverse ([29] chap. V).}$$

Dans toute notre étude, les potentiels seront donc relatifs à cette référence bien définie.

Il est possible, en principe de mesurer directement la différence de potentiel anode-cathode égale à $E_K - E_A + R \times I$ ($R \times I$ est la chute ohmique $A - K$). En effet l'anode de grande dimension est impolarisable et peut donc servir de référence. Toutefois son potentiel évolue lentement au cours du temps et dépend de la réaction anodique. C'est pourquoi nous avons préféré le circuit à trois électrodes.

La chute ohmique e ne peut être nulle que si l'électrode de référence est très voisine de la cathode. Or nous avons dû la placer en aval pour ne pas perturber l'écoulement. Nous avons constaté que la différence de potentiel $E_K - E_{réf}$ était indépendante du courant de réduction, c'est-à-dire que ces deux électrodes étaient pratiquement sur une même équipotentielle de la solution. Il en résulte que $E \neq R \times I$, R étant la résistance de la cellule. Nous l'avons mesurée à l'aide d'un conductimètre Tacussel : $R = 3850 \Omega$. Comme $I < 5 \mu A$, la chute ohmique est toujours inférieure à 20 mV et nous pourrions la négliger.

Influence du circuit tension sur le circuit courant:
Pour cette étude nous avons utilisé l'ampèremètre Amp. 2 placé sur une branche du circuit courant insensible au circuit tension. Avec le voltmètre Solartron ($Z > 5000 M \Omega$) nous avons constaté que les intensités mesurées par les deux ampèremètres restaient constantes, que le circuit tension soit

ouvert ou fermé.

Avec le voltmètre Philips ($Z = 10 \text{ M } \Omega$), nous avons constaté un accroissement de l'intensité du courant dans la branche Amp 1 lors de la fermeture du circuit tension (l'intensité Amp. 2 restant évidemment constante). Cet accroissement ($0,01$ à $0,03 \mu \text{ A}$) est dû à l'établissement d'un courant secondaire entre l'anode et l'électrode de référence. Le courant cathode ne peut être accru puisqu'il est limité par le transfert.

Nous avons mesuré toutes les intensités avec l'ampèremètre Amp. 1 seul, le circuit tension restant ouvert.

II.6 - Résultats expérimentaux. Interprétation.

II.6.1. Les courbes de polarisation

Ce montage permet une détermination précise des courants limites de diffusion et de convection, à partir des courbes de polarisation.

La figure n° II-9 donne une vue d'ensemble des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux électrodes (cathode en platine, anode en nickel).

- la courbe cathodique I est relative à une solution de soude N/10 (le support) partiellement débarassée de l'oxygène dissous. On y trouve la vague d'oxydation des ions OH^- ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ [30]) sans palier, vers $+0,60 \text{ V}$; celle de réduction de l'oxygène dissous, ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ [13]) limitée par la diffusion, vers $-0,30 \text{ V}$; enfin, celle de réduction de l'eau ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ [13]) sans palier.

- la courbe anodique Ib qui lui correspond s'en déduit par affinité, le rapport des courants à un potentiel donné étant celui des surfaces des électrodes. Il existe une légère polarisation anodique autour de $+0,110 \text{ Volt}$.

- la courbe cathodique II est relative à la solution de ferricyanure de potassium $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ et de soude N/10. Aux vagues déjà citées se superpose celle de réduction du ferricyanure dont le "palier" de diffusion est facilement définissable entre $-0,05$ et $+0,25 \text{ Volt}$ bien que

le fluide soit en déplacement à une vitesse relativement élevée. Il faut remarquer que celle de réduction de l'oxygène dissous à presque disparu après un second dégazage par barbotage d'azote.

Toutefois, selon LAITINEN et KHOLTHOFF[31], la quantité d'oxygène dissous ne descend pas à moins de 1,3 % de la saturation sous une atmosphère d'air par cette méthode. L'addition de bisulfite à la solution permet, selon ces auteurs, une desoxygénation totale en 10 minutes.

Sur la courbe anodique correspondante IIb, l'intensité du courant est somme de celles des courants d'oxydation de OH^- et de réduction du ferricyanure. La concentration importante en valeur relative de cet ion et la grande taille de l'anode expliquent la constance du potentiel anodique. Sa valeur correspond au seuil de la vague de réduction du ferricyanure. Ce sont en effet les variations de l'intensité de ce courant de réduction qui assurent les variations de l'intensité du courant anodique.

L'existence des deux courbes anodiques Ib et IIb justifie l'usage du circuit à trois électrodes.

Pour obtenir chaque courbe de la figure n° II-10 correspondant à différentes vitesses d'écoulement, nous avons fait un balayage de potentiel de + 0,50 Volt à -0,30 Volt de pas compris entre 0,04 et 0,06 Volt et attendu la stabilisation du courant qu'on obtient en des durées allant jusqu'à 5 minutes. Les caractéristiques de ces courbes sont remarquablement reproductibles quelle que soit la vitesse de l'écoulement :

Le potentiel de demi-vague est, statistiquement sur un très grand nombre de mesures, $E_{\frac{1}{2}} = + 0,162 \pm 0,008$ Volt, valeur voisine de celle obtenue par LIN et ses collaborateurs avec des solutions analogues [5].

La réduction devient appréciable vers + 0,30 V, et le courant limite est atteint à 0,00 V pour les faibles vitesses d'écoulement. Au plus grandes vitesses, lorsque la polarisation chimique devient notable, cette limite peut être reculée de quelques dizaines de millivolts. Ce phénomène est sensible pour les courbes correspondant à $\overline{U_c} = 62,6$ cm/s et $\overline{U_c} = 76,6$ cm/s. A partir de -0,25 à -0,30 Volt, se produit un dégage-

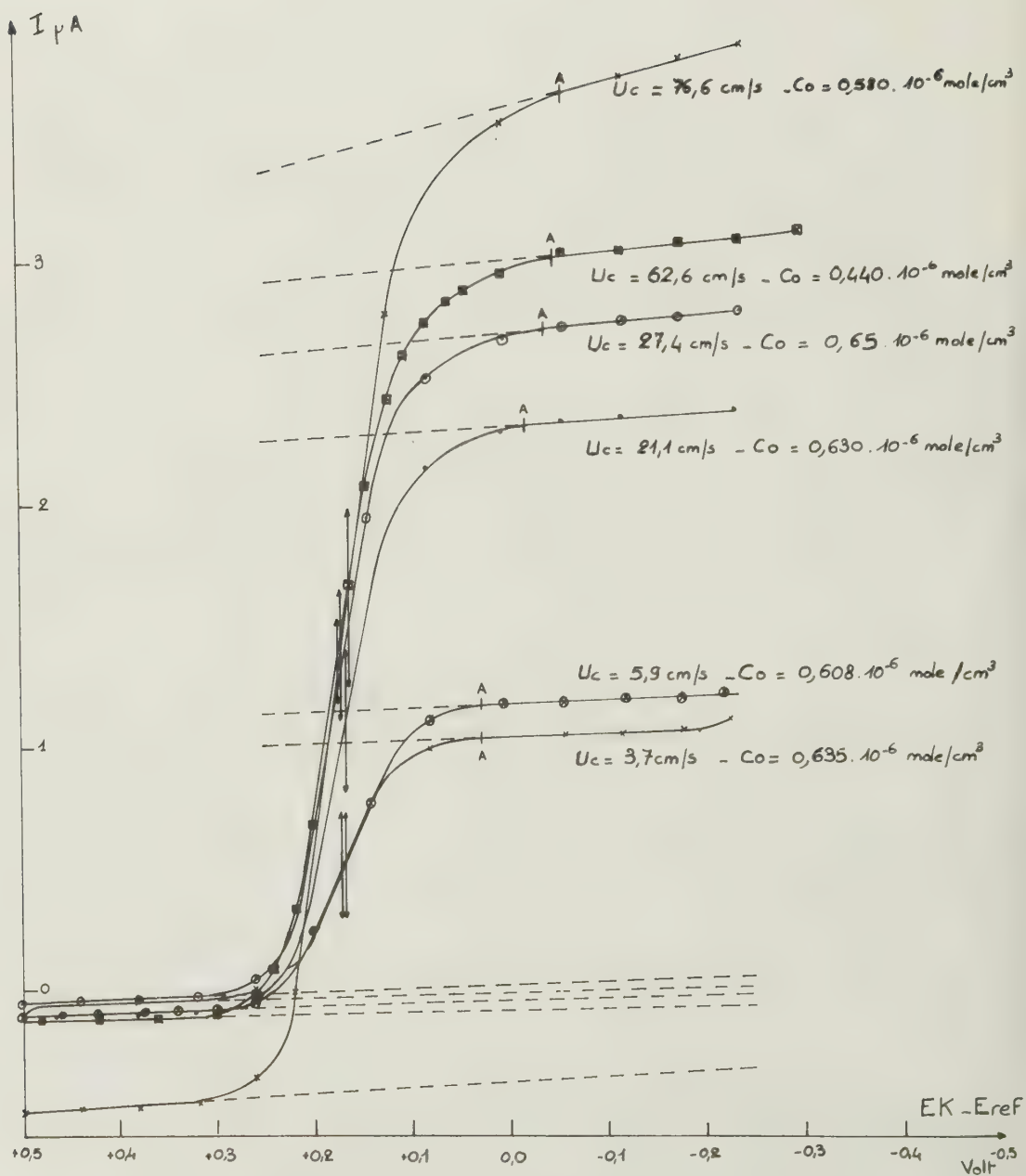


Figure n° II-10 Polarogrammes de référence

ment d'hydrogène à la cathode qui s'accompagne d'un accroissement brutal de l'intensité du courant. Il est à noter que ce potentiel critique est très sensible au polissage de la cathode. En outre, l'existence de microbulles d'azote dans la solution desoxygénée peut le rapprocher considérablement.

Les paliers inférieur et supérieur ne sont pas horizontaux. Nous avons mesuré le courant résiduel en absence de ferri-cyanure (solution N/10 de soude). Pour une solution bien dégazée et une électrode soigneusement polie, ce courant résiduel est très faible, fig. n° II-11, courbe 1). Il est nul au potentiel 0,00V et n'est pas sensible à la vitesse de l'écoulement. La pente du palier inférieur, en présence de ferricyanure, correspond sensiblement à ce courant résiduel. Mais si on s'écarte de ce cas idéal, le courant résiduel s'accroît. (Il est presque toujours nul au potentiel 0,00V et insensible à la vitesse de l'écoulement) (fig. n° II-11, courbe 3). La pente du palier inférieur, en présence de ferricyanure, est plus considérable et s'accroît avec la vitesse.

Pour une solution neuve, le ferrocyanure n'est présent qu'à l'état de trace $\frac{C_{\text{ferro}}}{C_{\text{ferri}}} < 2,5 \cdot 10^{-4}$) et le palier inférieur prolongé passe par le point:

$$I = 0,000 \mu A$$

$$E = 0,00 V$$

Mais la solution s'enrichit progressivement en ferrocyanure dont le courant d'oxydation abaisse petit à petit ce palier (fig n° II-10 et II-11). Or, cette oxydation n'a plus lieu pour des potentiels supérieurs à + 0,170 Volts, d'où la nécessité d'une correction sur le palier. Nous avons vu que la formation de ferrocyanure est inappréciable au cours d'une même manipulation.

Si pour les faibles vitesses d'écoulement, les paliers inférieur et supérieur sont en général parallèles, l'inclinaison du palier supérieur devient relativement un peu plus forte aux vitesses élevées. Ce dernier palier reste toutefois rectiligne et bien défini. Même dans le cas où il existe une polarisation chimique, le courant limite est atteint bien avant le dégagement d'hydrogène (aux points A sur la

figure n° II-10). Les résultats obtenus par EISENBERG TOBIAS et WILKE [7] sur les phénomènes de polarisation permettent d'affirmer que l'inclinaison du "palier" n'a aucun rapport avec le phénomène de polarisation chimique. Elle est conditionnée par le déclenchement d'une vague parasite (réduction des traces d'oxygène puis de l'eau). Ce n'est que pour des courants très élevés que la polarisation chimique serait telle qu'elle empêcherait d'atteindre le courant limite. Dans ce cas le palier disparaît [5][7].

Il faut donc attribuer l'inclinaison du palier au courant résiduel. Supposant une évolution progressive de la pente avec le courant de réduction du ferricyanure, nous avons mesuré le courant limite par extrapolation des paliers rectilignes au potentiel de demi-vague. Cette interprétation se justifie par le fait que la réduction de l'eau est contrôlée par la vitesse de réaction à l'électrode sensible au courant de réduction du ferricyanure solvate.

Le problème des "corrections de palier" n'a jamais été abordé par les auteurs qui ont mesuré des courants limites diffusionnels. Il est vrai que les courants résiduels (notamment l'électrolyse du support) sont relativement d'autant plus importants en valeur relative si l'électrode devient plus petite. Dans notre cas, ce problème conditionne la précision des mesures, puisque les corrections qui en résultent atteignent 4 à 5 % du courant diffusionnel dans les cas les plus défavorables.

II.6.2. Mesure des courants limites de réduction

Il ressort de cette analyse que la valeur de l'intensité du courant limite diffusionnel est la différence, au potentiel de demi-vague, entre l'ordonnée du palier supérieur extrapolé et celle de la parallèle au palier inférieur menée par le point :

$$\begin{cases} I = 0,000 \mu A \\ E = 0,00 V \end{cases}$$

qui correspond à une solution neuve, exempte de ferrocyanure. (fig. II-13)

Nous avons vérifié que les paliers de diffusion restaient parallèles entre eux dans des domaines de vitesses pas trop étendus :

- $1 \text{ cm/s} < U_c < 9 \text{ cm/s}$, domaine qui recouvre le régime d'écoulement laminaire dans notre conduite.

- $9 \text{ cm/s} < \overline{U}_c < 40 \text{ cm/s}$ en régime d'écoulement turbulent.

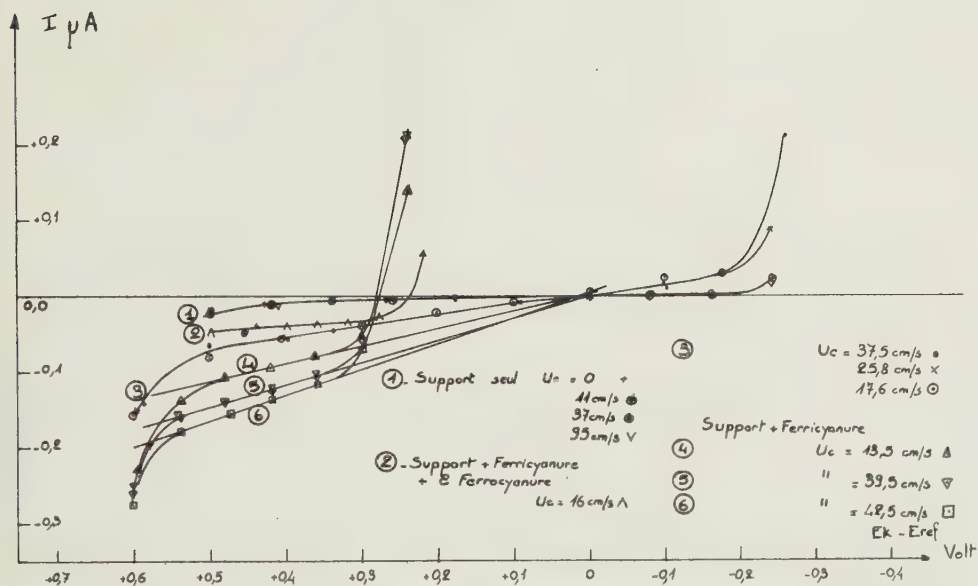


Figure n° II - 11

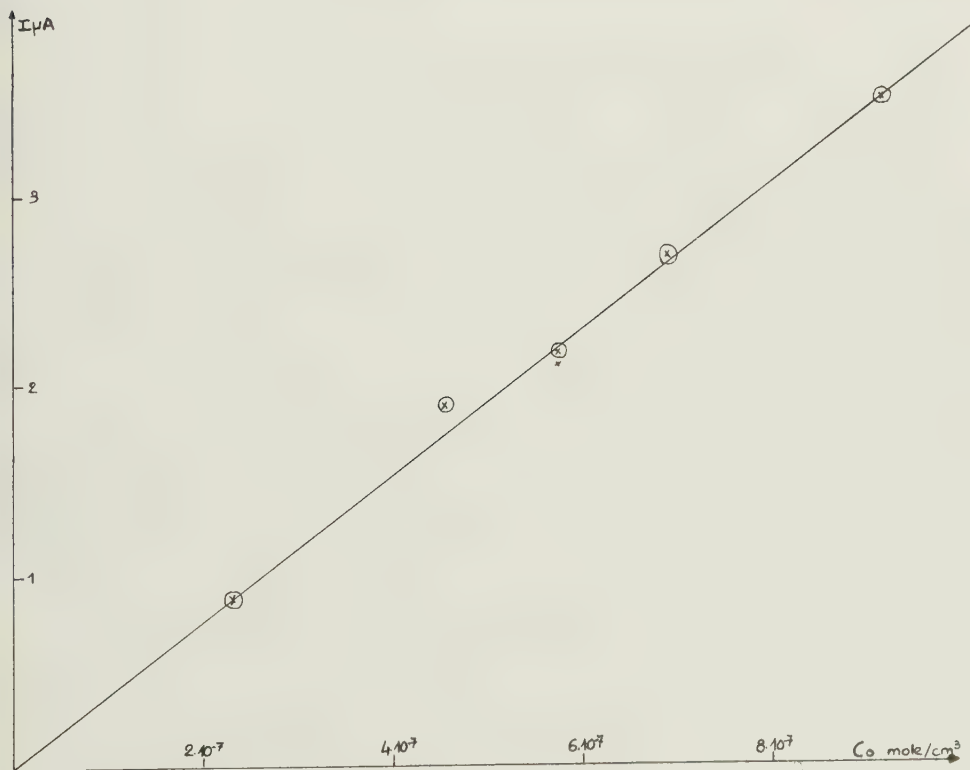


Figure n° II - 12

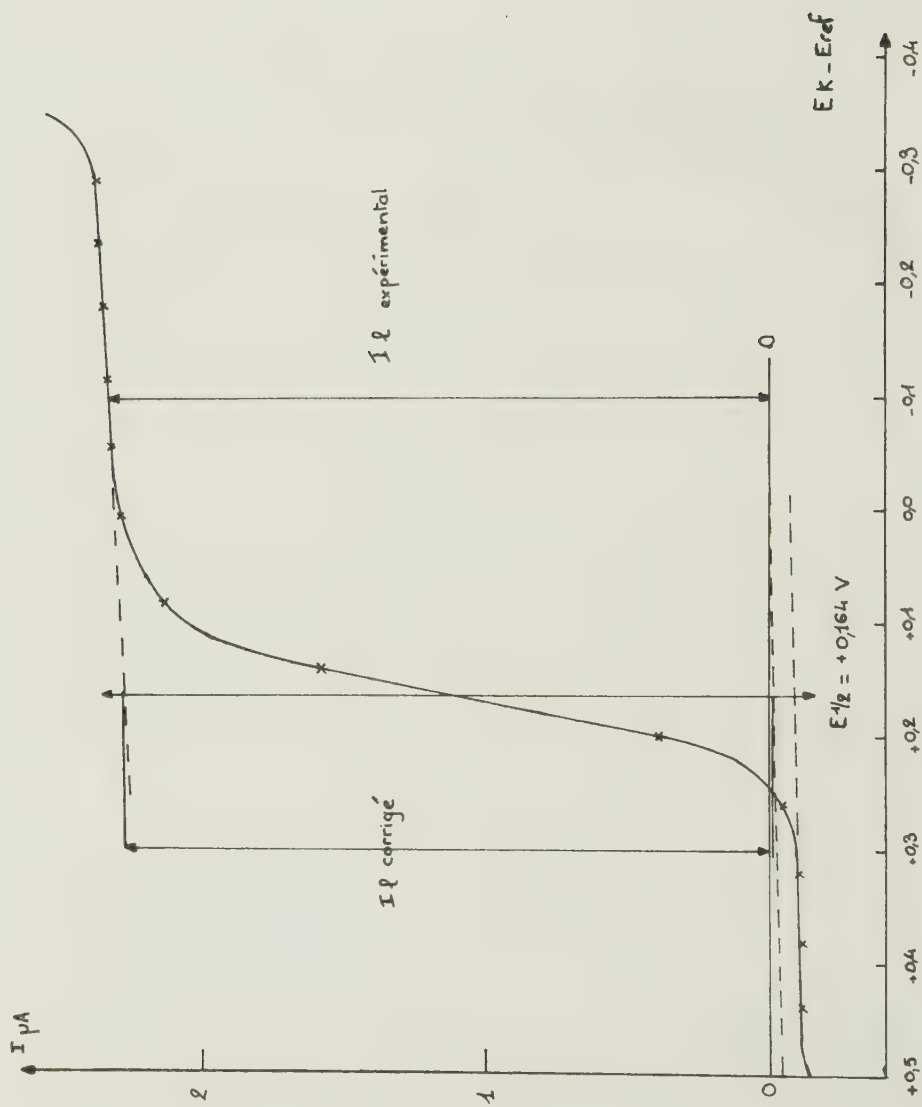


Figure n° II-13

Détermination du courant limite de réduction

- $\bar{U}_c > 40$ cm/s.

Pour chaque série de mesures, dans un des domaines, nous avons donc adopté la méthode suivante.

1) tracer d'un polarogramme de référence correspondant à une vitesse moyenne.

2) Détermination de ses caractéristiques.

Ceci nous permettait de vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble de la cellule et la qualité de l'électrolyte.

3) Evaluation des corrections précédemment citées.

4) Mesure des courants limites expérimentaux au potentiel de référence - 0,10 Volt, donc à coup sûr sur le palier de diffusion, pour différentes vitesses.

5) Corrections identiques pour tous les courants limites expérimentaux.

II.6.3. Influence de la concentration.

Nous avons supposé (et cela apparaît dans les équations de transfert) que le flux diffusionnel de matière donc le courant limite de réduction est proportionnel à la concentration de l'ion réduit.

Cette proportionnalité est effective en polarographie classique, quelle que soit la nature de la cathode. Nous l'avons vérifiée dans notre cas, en présence d'un écoulement de vitesse $\bar{U}_c = 42$ cm/s, donc en régime turbulent dans la conduite. Les résultats sont représentés figure n° II-12. Pour chaque concentration, un polarogramme a été tracé.

Cette proportionnalité n'existe théoriquement que pour des concentrations en ion actif inférieures à 10^{-5} mole/cm³ [13]. Nous n'avons jamais dépassé cette limite. Il faut mentionner toutefois que certains auteurs [7] [9] ont utilisé des solutions de concentrations allant jusqu'à 10^{-3} et 2.10^{-3} mole/cm³. On ne peut plus dans ce cas confondre activités et concentrations.

CHAPITRE III

TRANSFERT MOYEN DE MATIERE SUR L'AXE DE LA CONDUITE

III.1 - Analyse des travaux antérieurs relatifs au transfert par convection forcées

Nous allons considérer ici les travaux concernant le transfert de chaleur comme celui de matière. Il existe en effet une identité formelle entre les deux phénomènes, et les études beaucoup plus nombreuses en thermique seront très utiles à notre analyse.

On distingue deux régimes de transfert par convection entre la surface d'un corps et le fluide qui s'écoule autour de lui.

- le transfert en écoulement laminaire, soit à très faible vitesse (écoulement rampant) soit à vitesse plus élevée lorsque la couche limite hydrodynamique qui se développe à la surface du corps reste laminaire.

- le transfert en écoulement turbulent, à grande vitesse, avec la couche limite elle-même turbulente.

L'étude développée dans ce chapitre concernera, pour l'essentiel, le premier régime de transfert.

Nous serons toutefois amenés à distinguer deux cas* : celui où l'écoulement externe dans la conduite est laminaire (nous parlerons alors de transfert en régime externe laminaire) et celui où cet écoulement est turbulent (nous parlerons de régime externe turbulent).

III.1.1. Transfert de chaleur en écoulement laminaire.

Analogie avec le transfert de matière.

En thermique, tant que la vitesse de l'écoulement n'est

* Il faut noter que les études concernent généralement un écoulement externe très peu turbulent (essais en soufflerie pour plaques planes par exemple), la turbulence éventuelle existant uniquement dans la couche limite.

pas trop élevée (nombre de Mach $\leq 1/3$), le fluide peut être considéré comme incompressible, même s'il s'agit d'un gaz. De même, à vitesse modérée et pour des fluides de faible viscosité (comme ceux que nous envisagerons), l'énergie dissipée par frottement est négligeable.

Le bilan énergétique s'écrit alors :

$$\text{III-1} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\text{grad}} \theta = \frac{k}{\rho C_p} \Delta \theta$$

θ est la température ($^{\circ}\text{C}$) ; ρ la masse volumique du fluide, k sa conductivité thermique et C_p sa chaleur massique à pression constante. Ces deux dernières grandeurs sont supposées indépendantes de la température.

L'équation III-1 est formellement identique à I-14 relative au transfert de matière. La concentration y est remplacée par la température et le coefficient de diffusion de matière par la diffusivité thermique $a = \frac{k}{\rho C_p}$. Le vecteur vitesse $\vec{V}$ satisfait aux équations de continuité ($\text{div.} \vec{V} = 0$) et du mouvement (équations de Navier-Stokes).

La théorie de la similitude conduit à l'utilisation de trois nombres adimensionnels pour caractériser le transfert de chaleur :

- le nombre de Reynolds rapporté à une dimension caractéristique du modèle, l , et à une composante de vitesse caractéristique de l'écoulement externe, U_{∞} : $Re = \frac{U_{\infty} l}{\nu}$.

- le nombre de Prandtl, rapport des coefficients de diffusion de quantité de mouvement et de chaleur :

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\mu C_p}{k}$$

- le nombre de Nusselt qui caractérise en quelque sorte l'efficacité du modèle de transfert.

Le coefficient de transfert en un point donné de la surface du modèle est :

$$\alpha(x) = \frac{q(x)}{\theta_s - \theta_{\infty}} \quad \text{où } \theta_s \text{ et } \theta_{\infty} \text{ sont les températures à la}$$

surface du modèle et à l'infini et $q(x) = -k \left(\frac{\partial \theta}{\partial n} \right)_{n=0}$ la densité de flux de chaleur échangée.

Le nombre de Nusselt local est alors :

$$Nu(x) = \frac{\alpha(x) \times l}{k}$$

où l est la dimension caractéristique du modèle.

Si on calcule le coefficient moyen de transfert α par intégration de $\alpha(x)$ sur toute la surface du modèle, on en déduit le nombre de Nusselt moyen :

$$Nu = \frac{\alpha l}{k}$$

En transfert de matière, l'analyse est naturellement identique :

$$Re = \frac{U_{\infty} l}{\nu} ; Sc = \frac{\nu}{D} \text{ remplace le nombre de Prandtl ;}$$

$$Nu \text{ matière} = \frac{K l}{D} \text{ avec } K = \frac{\phi_{\text{total}}}{S \times (C_s - C_0)}$$

Le transfert par convection apparaît alors comme une relation entre ces trois nombres : $Nu = f(Re, Pr)$ où f est définie pour des surfaces d'échange géométriquement semblables*. C'est sous cette forme que la plupart des auteurs ont présenté les résultats de leurs études, expérimentales ou théoriques.

III.1.2. Résultats expérimentaux

Les études de transfert concernent surtout le refroidissement de modèles de différentes formes placés dans des écoulements gazeux ou liquides.

L'exemple de la plaque plane est le plus classique car il se prête relativement bien à une étude mathématique [19]. Dans le cas où la couche limite qui se développe au voisinage de la plaque reste laminaire, le transfert de chaleur par convection forcée uniquement vérifie la relation théorique

$$Nu = 0,664 (Pr)^{1/3} (Re)^{1/2}$$

d'autant mieux que le nombre de Reynolds est plus élevé.

Un autre cas très étudié est celui de modèles présentant un point d'arrêt à l'écoulement, donc soumis à un gradient de pression normal non nul. Pour des cylindres circulaires longs dont l'axe est normal à l'écoulement, de nombreux auteurs s'accordent à trouver la relation

$$Nu = Cte \times (Pr)^m \times (Re)^n \text{ avec } m \neq 1/3 \text{ et } n \neq \frac{1}{2}$$

* Rappelons que nous ne considérons ici que le transfert par convection forcée à l'exclusion de tout autre mode de transfert (convection naturelle et dissipation visqueuse).

(KAPADNIS [32], HILPERT [33], DAVIS [34], ULSAMER [35]).

KRAMER [36] s'est intéressé au transfert de chaleur à partir de sphères chauffées par induction et placées dans des écoulements laminaires d'air, d'eau, et d'huile, en conduite cylindrique. Pour corriger les effets de la convection naturelle, il a calculé les coefficients de transfert correspondant à différents écarts $\Delta \theta$ entre la température de la sphère et celle du fluide (à une même vitesse) et déterminé le coefficient limite correspondant à $\Delta \theta = 0$, par extrapolation linéaire. Il propose alors la relation empirique suivante :

$$\text{III-2} \quad \text{Nu} = 2,0 + 1,3 (\text{Pr})^{0,15} + 0,66 (\text{Pr})^{0,31} \times (\text{Re})^{0,50}$$

Ses valeurs expérimentales recouvrent le terme de convection, $0,66 (\text{Pr})^{0,31} (\text{Re})^{0,50}$, avec une précision de 2 ou 3 %. Par contre, l'écart au terme complémentaire $2,0 + 1,3 (\text{Pr})^{0,15}$ atteint $\pm 10\%$ ($10 < \text{Nu} < 40$). Il donne des valeurs beaucoup trop élevées pour $\text{Nu} < 10$. Il n'en demeure pas moins que, l'écoulement externe étant laminaire, le transfert de chaleur fait apparaître un terme de conduction $\text{Nu}_c = 2,0$ (c'est la valeur théorique en milieu immobile) un terme de convection, et un terme correctif toujours positif. Ce dernier terme, qui ne s'explique pas, pourrait être lié au fait que le transfert reste entaché de convection naturelle. KRAMER suppose que cette relation empirique doit être valable tant que le nombre de Reynolds, rapporté au diamètre de la sphère, reste inférieur à la valeur critique de 10^5 .

Tout récemment, HUGHMARK [37] a proposé des relations de transfert (matière et chaleur) à partir de sphères de la forme $\text{Nu} = 2 + \text{Cte} \times (\text{Re})^{0,5} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}}\right)^n$ valables tant que les sphères sont entièrement dans un écoulement laminaire.

ULSAMER [35], rassemblant tous les résultats concernant le refroidissement des cylindres connus en 1932, avait proposé les relations :

$$\begin{aligned} \text{Nu} &= 0,91 (\text{Pr})^{0,31} \text{Re}^{0,385} && \text{pour } 0,1 < \text{Re} < 50 \\ \text{Nu} &= 0,60 (\text{Pr})^{0,31} \text{Re}^{0,50} && \text{pour } 50 < \text{Re} < 10^4 \end{aligned}$$

Critiquant la discontinuité inexplicable pour $\text{Re} = 50$, KRAMER a repris ces valeurs et proposé une relation analogue à III-2 :

$$\text{III-3} \quad \text{Nu} = 0,42 (\text{Pr})^{0,20} + 0,57 (\text{Pr})^{0,33} (\text{Re})^{0,50}$$

Si on remarque qu'il n'existe pas de transfert par conduction en régime permanent pour un cylindre infiniment long, les relations III-3 et III-4 sont cohérentes entre elles.

Les travaux de J. GOSSE [38, 39] relatifs à la convection de chaleur par des fils fins (26 à 50 μm) de longueur finie apportent d'importantes précisions sur ce sujet. Cet auteur propose différents régimes de convection :

Pour des nombres de Reynolds, rapportés aux diamètres des fils, inférieurs à une valeur critique Re_1 (Re_1 toujours inférieur à 40 mais fonction de la température et du diamètre des fils) la loi prend la forme :

$$\text{III-4} \quad Nu = Nu_c + 0,52 (Pr)^{1/3} (Re)^{1/2} (1 + \beta\theta)^{0,124}$$

le terme $(1 + \beta\theta)^{0,124}$ étant un coefficient de correction dû à la dilatation thermique du fluide en mouvement (pour l'eau $\beta \neq 0$). Cette loi apparaît comme limite et n'est rigoureusement vérifiée que lorsque la convection naturelle est nulle ou négligeable. Ce régime de convection correspond à un écoulement sans sillage, les fils perturbant peu le champ des vitesses mais sur une grande distance.

Pour des nombres de Reynolds compris entre Re_1 et $Re_2 = 40$, un régime transitoire conduit progressivement à une loi de convection où le terme de conduction a disparu :

$$\text{III-5} \quad Nu = 0,52 (Pr)^{1/3} (Re)^{1/2} (1 + \beta\theta) \quad 40 < Re < 300$$

La disparition du terme Nu_c coïncide avec l'apparition d'une couche limite thermique dont l'épaisseur est faible devant le diamètre du fil et d'un sillage en coeur. Le fil cylindrique peut alors être considéré comme infiniment long dans la mesure où le gradient longitudinal de température devient négligeable en tout point, ce qui expliquerait la disparition du terme de conduction. En effet, lorsque le fil est plongé dans un milieu infiniment étendu,

$$Nu_c = \frac{2\lambda}{d \log \frac{4l}{d}} \quad \begin{array}{l} \text{où } \lambda \text{ est la conductivité thermique du fluide;} \\ 2l \text{ et } d \text{ sont respectivement la longueur et le} \\ \text{diamètre du fil [38].} \end{array}$$

Mais l'apparition d'une couche limite thermique très mince conduit à une

géométrie de conduction latérale de type linéaire pour laquelle le flux de chaleur en régime établi est nul.

J. GOSSE a repris des mesures faites par ROSHKO et COLE [40, 41] avec des fils de longueurs variables à très faible vitesse. Il a montré que leurs résultats recoupent bien la loi de convection qu'il propose : $Nu = Nu_c + 0,52 (Pr)^{1/3} (Re)^{1/2} (1 + \beta\theta)$, le terme Nu_c décroissant lorsque croît la longueur des fils.

Enfin, plaçant les fils en écoulement d'air pré-turbulent, cet auteur ne constate plus de régimes différentiables ($Re < 300$). Aux très faibles vitesses, l'échange thermique est moins actif que celui qui serait obtenu sans turbulence externe, ce qui correspond évidemment à un affaiblissement de la conduction pure d'autant plus important que la turbulence est intense.

Les résultats concernant le transfert de matière sont plus rares parceque très difficiles à obtenir :

DOBRY et FINN [42] ont étudié la réduction du ferri-cyanure sur un fil fin tendu radialement dans une conduite cylindrique, cette réaction étant contrôlée par la diffusion (voir chapitre I).

J. GOSSE a repris leurs résultats. Bien que les conditions géométriques de leur montage soient mal définies, et qu'on puisse avoir des doutes sur l'uniformité de la vitesse le long du fil, la loi expérimentale de convection présente incontestablement un terme de diffusion pure et la relation $Nu = Nu_{\text{diffusion pure}} + 0,52 (Sc)^{1/3} (Re)^{1/2}$ est assez bien vérifiée tant que $Re < 1,5$ (la vitesse restant à peu près uniforme).

FROSSLING [43] a mesuré la vitesse d'évaporation de petites gouttes d'aniline, nitrobenzène et eau (de rayons compris entre 0,1 et 0,9 mm) et de petites sphères de naphthaline dans un écoulement d'air. Il est arrivé à la relation suivante :

III-6 $Nu_{\text{matière}} = Nu_{\text{diffusion pure}} + 0,55 (Sc)^{1/3} (Re)^{1/2}$; $2 < Re < 800$
en absence de turbulence externe.

SOGIN et PROVIDENCE [44] ont étudié la sublimation de disques de naphthalène et paradichlorobenzène, tantôt noyés dans une plaque plane de grande dimension et placés frontalement à un jet d'air chaud, tantôt placés seuls dans un jet libre ou à l'intérieur d'une soufflerie. Dans ce dernier cas, seule la face frontale à l'écoulement était

au contact de l'air. Ces auteurs ont opéré avec des vitesses d'écoulement libre considérables, comprises entre 6 m/s et 100 m/s, le nombre de Reynolds rapporté au diamètre du jet (25 cm) ou de la soufflerie (150cm) étant toujours supérieur à 10^5 . Il est donc certain que l'écoulement externe était fortement turbulent. Toutefois la couche limite qui se développait au voisinage du point d'arrêt (du centre du disque) était laminaire. Ils proposent les relations semi-empiriques suivantes :

- pour les disques isolés frontaux à l'écoulement d'air

$$j \sqrt{\frac{U_{\infty} \times D_d}{\nu_f}} = 1,08 \quad \text{où } j = \frac{K}{U_{\infty}} \times (Sc)^{2/3} \quad \text{est le facteur adimensionnel}$$

de COLBURN.

D_d le diamètre du disque

ν_f la viscosité dynamique à la température du film moyen.

On en déduit :

$$\text{III-7} \quad K = 1,08 \times (Sc)^{-2/3} \times \sqrt{\frac{\nu_f}{D_d}} \times \sqrt{U_{\infty}} = 1,08 \left(\frac{D^2}{\sqrt{\nu_f} D_d^{3/2}} \right)^{1/3} \times \sqrt{U_{\infty}}$$

- Pour les disques encastrés frontaux à l'écoulement:

$$j \sqrt{\frac{U_{\infty} \times D_j}{\nu_f}} = 0,845, \quad \text{où la nouvelle dimension caractéristique est le}$$

diamètre du jet d'air incident D_j ; $K = 0,845 \left(\frac{D^2}{\sqrt{\nu_f} D_j^{3/2}} \right)^{1/3} \sqrt{U_{\infty}}$

La précision de leurs mesures ($\pm 10\%$) ne permet aucune conclusion sur l'existence éventuelle d'un terme de diffusion pure.

Enfin, FRIEDLANDER [45] a étudié le transfert dans la couche limite laminaire de plaques planes et cylindres d'acides cinnamique et adipique placés dans un courant d'eau. Il a trouvé la relation expérimentale suivante :

$$Nu_{mat} = k_1 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad Re < 50\,000$$

$k_1 = 0,855$ pour les plaques planes d'acide benzoïque

$k_1 = 0,808$ pour les plaques planes d'acide cinnamique

$k_1 = 0,741$ pour les cylindres d'acide benzoïque.

Cet auteur explique les valeurs trop élevées de k_1 par les effets de bord et l'existence de vibrations et de turbulence externe. Pour $Re > 50\ 000$, l'entrée en turbulence de la couche limite hydrodynamique accroît considérablement le transfert.

III.1.3. Etudes théoriques

La résolution formelle de l'équation III-1 (ou I-14) où $\vec{V}$ est donné par les équations de Navier-Stokes et celle de continuité est impossible. Différentes approximations ont été proposées selon les domaines de vitesses considérés (JOHNSON [46]; FRIEDLANDER [47]; LEVICH [3] GOSSE [39]; FROSSLING [43]).

Pour les vitesses d'écoulement correspondant aux études expérimentales précédemment citées, le champ des vitesses est calculé en utilisant les simplifications que permet la théorie de la couche limite [3, 19, 20]. On obtient alors le résultat classique :

$$Nu = C_{\text{tex}} Pr^{1/3} \times Re^{1/2}$$

Dans ce cas, on néglige la diffusion parallèle à la surface du modèle, hypothèse d'autant mieux justifiée que la couche limite de diffusion est plus mince.

L'existence d'un terme de transfert par diffusion pure n'apparaît pas dans cette loi limite de transfert valable aux nombres de Reynolds élevés. C'est pourquoi FROSSLING, à l'issue de son analyse théorique qui le conduisait à la relation :

$$Nu = 0,55 Sc^{1/3} Re^{1/2}$$

a proposé la formule d'interpolation suivante :

$$Nu = Nu_{\text{diffusion}} + 0,55 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (2 < Re < 800).$$

Cette relation traduit bien ses résultats expérimentaux sur les sphères. Une telle interpolation a été proposée par LEVICH pour un écoulement rampant. J. GOSSE propose une méthode analogue qui se justifie dans la mesure où la vitesse de l'écoulement est faible :

Dans l'équation $\vec{U} \cdot \text{Grad } \vec{C} = D \cdot \Delta C$, on considère C comme somme d'un terme de diffusion pure C_d prédominant, et d'un terme correctif dC à la vitesse $C_v \ll C_d$. On résoud ainsi $\Delta C_d = 0$ avec les conditions aux limites imposées

à C au contour puis $\vec{U} \cdot \text{Grad } C_d = 0 \Delta C_v$, d'où le champ des concentrations $C = C_d + C_v$ et la loi de transfert $Nu = Nu_d + Nu_v$.

En conclusion de cette analyse, il apparaît que la convection de chaleur ou de matière en régime d'écoulement laminaire fait apparaître expérimentalement (outre un terme de convection $\propto Re^{\frac{1}{2}}$) un terme de diffusion pure lorsque celle-ci peut être considérée comme tridimensionnelle. Ce terme est faible en valeur relative et sa mise en évidence nécessite des mesures précises. Son existence se justifie difficilement par voie théorique. La succession des lois de convection applicables dans des domaines de vitesses restreints, de la forme $Nu \propto Re^n$, rend peu vraisemblable la persistance d'un terme indépendant de la vitesse justement égal à Nu_d aux vitesses élevées. Seule une évolution proportionnelle à $Re^{\frac{1}{2}}$ valable depuis $Re \neq 0$ justifierait ce fait. Les auteurs qui proposent d'ajouter les termes de diffusion et de convection font cette hypothèse qui n'est contredite par aucune mesure. Ils corrigent d'ailleurs ainsi l'exclusion a priori du terme Nu_d faite dans toute résolution de l'équation de transfert. Nous verrons en effet que les hypothèses de calcul reviennent à supposer une diffusion monodimensionnelle pour laquelle il n'existe pas de diffusion pure permanente.

III.2 - Résultats expérimentaux*

Ils sont relatifs aux trois dispositifs géométriques décrits au chapitre II:

- Electrodes frontales planes (sondes types A et D) qui ont servi à la mise au point de la technique expérimentale. Le transfert a lieu au voisinage du point d'arrêt.
- Electrodes frontales en forme de calotte sphérique, encastrées dans un nez hémisphérique (sonde type B). Ce dispositif, voisin du précédent, présente deux avantages :
 - la réalisation de modèles identiques et aisée ;
 - on verra que le calcul quantitatif du transfert est possible à partir de deux caractéristiques géométriques : la surface de la calotte et le rayon du nez hémisphérique.
- Electrodes tangentielles (sondes types C et D , que

* Nous ne publions ici que les résultats essentiels. Le complément est déposé au Laboratoire de Mécanique, E.N.S.E.M. , 2, rue de la Citadelle NANCY (54)

nous pourrions assimiler à des plaques planes) qui permettront d'obtenir des précisions sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Cette configuration se prête en outre à une étude théorique particulièrement simple.

Nous présenterons ces résultats sous la forme

$K = f(U_c)$ où K est le coefficient de transfert de matière :

$$K = \frac{I_1}{F} \times \frac{1}{C_0 \times \pi r_0^2}$$

Cette représentation dimensionnelle nous est apparue préférable à celle, adimensionnelle, habituellement utilisée. En effet, seule une faible partie du modèle participe au transfert : la microcathode ; en outre, sa position sur la sonde varie d'une expérience à l'autre. Une comparaison quantitative avec les résultats des autres auteurs (à l'exception de ceux de SOGIN et PROVIDENCE) est donc exclue, et l'intervention des groupements adimensionnels classiques illusoire. Par contre, les courbes $K = f(U_c)$ apparaissent comme les courbes d'étalonnage relatives à différentes dispositions géométriques de sondes polarographiques de vitesse. L'influence des paramètres non maîtrisés sera précisée plus loin, en particulier celle de la température. Nous avons ramené toutes les mesures à une température de référence $\theta = 23,1^\circ \text{C}$ par des coefficients de correction notés α_i .

III.2.1. Régime externe laminaire

La vitesse U_c^* étant constante au cours du temps, la valeur de l'intensité du courant de réduction enregistré l'est également. Pour tous les dispositifs géométriques, la loi de transfert est de la forme :

$$\text{III-1} \quad K = K'_0 + a \times U_c^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{Tableaux III-1 à III-3} \\ \text{Figures n°III-1 à III-5} \end{array}$$

En effet, le coefficient de transfert évolue proportionnellement à la racine carrée de la vitesse de l'écoulement libre et l'extrapolation des droites $K = f(\sqrt{U_c})$ à vitesse nulle laisse apparaître un terme de transfert résiduel, K'_0 , en général nettement supérieur au coefficient de transfert par conduction théoriquement prévisible $K_0 = \frac{4D}{\pi r_0}$.

* Rappelons que dans l'écoulement externe (régime laminaire) seule la composante de vitesse parallèle à l'axe de la conduite est différente de zéro.

TABLEAU III-1. ELECTRODES FRONTALES. REGIME EXTERNE LAMINAIRE

I μA	U cm/s	10 ³ K	10 ³ α ₃ K	I μA	U cm/s	10 ³ K	10 ³ α ₃ K	I μA	U cm/s	10 ³ K	10 ³ α ₃ K
TYPE A θ=23,1 [±] 0,1° C. n° 1 C=0,608.10 ⁻⁶ $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$				TYPE A θ=22,1 [±] 0,1° C. n° 1 C=0,624.10 ⁻⁶ $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$				1,197	6,35	2,680	2,680
								1,082	5,08	2,422	2,422
1,154	5,91	2,640	2,640	1,144	5,50	2,554	2,619	0,116	0	10 ³ K' ₀ =0,260 10 ³ (α ₁ K ₀ + α ₂ K')=0,260	
1,074	4,92	2,459	2,459	1,216	6,40	2,715	2,788				
1,005	4,21	2,296	2,296	1,176	5,85	2,621	2,694	TYPE A θ=22,9 [±] 0,1° C n° 2 C=0,591.10 ⁻⁶ $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$			
0,934	3,60	2,137	2,137	1,107	5,07	2,467	2,529				
0,864	3,02	1,973	1,973	1,033	4,29	2,308	2,367	0,935	3,41	2,119	2,128
0,776	2,38	1,777	1,777	0,961	3,68	2,143	2,199	1,018	4,11	2,302	2,310
0,631	1,54	1,444	1,444	0,854	2,79	2,080	1,950	1,108	5,05	2,506	2,516
0,564	1,17	1,290	1,290	0,773	2,28	1,722	1,768	1,180	5,83	2,674	2,684
0,153	0	10 ³ K' ₀ =0,366 10 ³ (α ₁ K ₀ + α ₂ K')=0,366		0,678	1,70	1,511	1,550	0,995	4,00	2,254	2,262
				0,584	1,30	1,301	1,334	0,933	3,32	2,114	2,122
0,555	1,14	1,270	1,270	0,170	0	10 ³ K' ₀ =0,396 10 ³ (α ₁ K ₀ + α ₂ K')=0,406		0,677	1,54	1,532	1,538
0,663	1,70	1,515	1,515					0,610	1,18	1,381	1,387
0,780	2,38	1,784	1,784	TYPE A θ=23,1° C n° 2 C=0,599.10 ⁻⁶ $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$				0,981	3,41	2,222	2,230
0,876	3,12	2,006	2,006					0,145	0	10 ³ K' ₀ =0,338 10 ³ (α ₁ K ₀ + α ₂ K')=0,339	
0,966	3,86	2,210	2,210	0,770	2,18	1,720	1,720				
1,077	4,98	2,463	2,463	0,605	1,28	1,352	1,352				
1,148	5,94	2,621	2,621	0,957	3,67	2,140	2,140				
0,157	0	10 ³ K' ₀ =0,376 10 ³ (α ₁ K ₀ + α ₂ K')=0,376		1,063	4,60	2,380	2,380				
				1,150	5,65	2,572	2,572				

TABLEAU III-1 (SUITE)			
I μA	U _c cm/s	10 ³ K	10 ³ α_3 K
TYPE A $\theta=23,75 \pm 0,1^\circ C$ n° 2 C=0,662.10 ⁻⁶ $\frac{mole}{cm^3}$			
2,616	24,9	5,30	5,25
2,798	29,0	5,67	5,61
3,046	33,8	6,17	6,11
3,498	45,7	7,08	7,01
3,071	35,8	6,22	6,16
2,721	27,5	5,51	5,45
2,371	20,4	4,80	5,75
1,796	11,5	3,64	3,60
1,588	8,8	3,22	3,19
1,411	6,6	2,857	2,828
1,387	6,6	2,809	2,781
1,616	9,1	3,27	3,24
2,204	14,6	4,06	4,02
2,401	20,8	4,86	4,81
2,713	27,5	5,49	5,44
3,058	36,2	6,19	6,13
3,276	39,8	6,63	6,56
0,139 ↓ 0,160	0	$10^3 K'_0 = 0,281$ $\rightarrow 0,322$ $10^3 (\alpha_1 K_0 + \alpha_2 K')$ $= 0,272 \rightarrow 0,318$	

TABLEAU III-2 . FRONTALES . LAMINAIRE .							
I μA	U _c cm/s	10 ³ K	10 ³ α_3 K	I μA	U _c cm/s	10 ³ K	10 ³ α_3 K
$\theta=23,2^\circ C$ TYPE B C=0,501 .10 ⁻⁶ $\frac{mole}{cm^3}$				$\theta=22,2 \pm 0,1^\circ C$ TYPE B C=0,636.10 ⁻⁶ $\frac{mole}{cm^3}$			
1,345	5,02	3,990	3,990	1,616	4,39	3,765	3,837
1,255	4,20	3,720	3,720	1,190	2,24	2,773	2,826
1,110	3,20	3,300	3,300	0,977	1,46	2,276	2,319
0,931	2,14	2,760	2,760	1,497	3,71	3,488	3,554
0,779	1,44	2,310	2,310	1,718	5,30	4,003	4,079
0,764	1,34	2,260	2,260	1,847	6,25	4,304	4,386
1,319	4,68	3,910	3,910	1,640	4,80	3,821	3,894
1,395	5,51	4,140	4,140	1,463	3,63	3,409	3,474
1,509	6,56	4,470	4,470	1,339	3,04	3,120	3,179
1,205	3,82	3,580	3,580	1,093	1,95	2,547	2,595
0,118	0	$10^3 K'_0 = 0,350$ $10^3 (\alpha_1 K_0 + \alpha_2 K') = 0,350$		0,145	0	$10^3 K'_0 = 0,338$ $10^3 (\alpha_1 K_0 + \alpha_2 K') = 0,345$	

TABLEAU III-3 . ELECTRODES TANGENTIELLES. REGIME EXTERNE LAMINAIRE

I μA	U_c cm/s	$10^3 K$	$10^3 \alpha_3 K$	I μA	U_c cm/s	$10^3 K$	$10^3 \alpha_3 K$	I μA	U_c cm/s	$10^3 K$	$10^3 \alpha_3 K$
TYPE C $\theta = 23,1^\circ C$				1,258	6,04	2,480	2,480	0,826	4,05	2,238	2,299
$n^\circ 2 \quad C = 0,659 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$				1,305	6,60	2,578	2,578	0,113	0	$10^3 K'_0 = 0,306$ $10^3 (\alpha_1 K_0 + \alpha_2 K'_1) = 0,316$	
1,022	3,72	2,020	2,098	1,185	5,22	2,340	2,340				
0,964	3,16	1,900	1,971	1,090	4,19	2,152	2,152	0,826	3,97	2,258	2,299
0,781	1,82	1,542	1,602	TYPE C $\theta = 21,25^\circ C$				TYPE D $\theta = 21,8^\circ \pm 0,1^\circ C$			
0,654	1,08	1,290	1,340	$n^\circ 2 \quad C = 0,671 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$				$C = 0,591 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$			
1,109	4,70	2,182	2,264	0,991	3,55	1,920	1,992	0,967	5,62*	2,642	2,716
1,174	5,58	2,324	2,412	0,853	2,33	1,651	1,712	0,895	4,60	2,442	2,510
1,224	6,34*	2,418	2,510	TYPE D $\theta = 21,8^\circ \pm 0,1^\circ C$				0,905	"	2,472	2,540
0,907	2,86	1,790	1,860	$C = 0,599 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$				0,853	4,03	2,330	2,394
0,870	2,46	1,719	1,785	0,898	4,655	2,424	2,490	0,779	3,25	2,124	2,182
TYPE C $\theta = 23,0^\circ \pm 0,2^\circ C$				0,889	"	2,400	2,464	0,759	"	2,072	2,150
$n^\circ 2 \quad C = 0,659 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$				0,902	4,56	2,440	2,505	0,658	2,18	1,799	1,849
1,141	4,70	2,258	2,258	0,815	3,66	2,202	2,262	0,570	1,44	1,559	1,600
1,065	3,84	2,101	2,101	0,734	2,90	1,981	2,038	0,504	1,07	1,375	1,413
0,961	3,01	1,899	1,899	0,681	2,46	1,841	1,891	0,115	0	$10^3 K'_0 = 0,312$ $10^3 (\alpha_1 K_0 + \alpha_2 K'_1) = 0,322$	
0,842	2,28	1,661	1,661	0,619	2,01	1,670	1,717				
0,735	1,62	1,450	1,450	0,566	1,61	1,531	1,572	0,635	1,88	1,735	1,784
0,185 $\downarrow$ 0,213	0	$10^3 K'_0 = 0,332 \rightarrow 0,387$ $10^3 (\alpha_1 K_0 + \alpha_2 K'_1) = 0,332 \rightarrow 0,387$		0,757	3,16	2,045	2,102	0,748	2,78	2,042	2,100
				0,856	4,21	2,318	2,380	0,839	3,68	2,290	2,352
1,193	5,26	2,358	2,358	0,874	4,77	2,360	2,422	0,870	4,05	2,378	2,441

*Régime intermédiaire. Apparition de fluctuations.

TABLEAU III-4. ELECTRODES FRONTALES. REGIME EXTERNE TURBULENT

I μA	U _c cm/s	10 ³ K	10 ³ α_3 K	I μA	U _c cm/s	10 ³ α_3 K	10 ³ α_3 K	I μA	U _c cm/s	10 ³ K	10 ³ α_3 K
TYPE A $\theta=21,6^\circ C$				3,198	41,0	6,835	7,12	3,671	70,5	9,20	9,19
n° 1 C ₀ =0,326.10 ⁻⁶ mole/cm ³				2,772	30,7	5,93	6,175	TYPE D $\theta=21,4^\circ C$			
								C ₀ =0,547.10 ⁻⁶ mole/cm ³			
1,270	27,0	5,42	5,60	2,597	26,6	5,55	5,79				
1,341	30,0	5,74	5,93	2,285	20,8	4,885	5,095	1,966	29,5	6,29	6,51
1,398	32,8	5,965	6,17	1,997	16,0	4,26	4,445	2,066	32,8	6,61	6,85
1,446	35,3	6,17	6,37	1,702	11,8	3,64	3,80	2,188	36,2	7,00	7,25
1,508	38,3	6,42	6,64	1,451	8,35	3,11	3,24	2,274	40,0	7,28	7,54
1,576	41,5	6,73	6,95	TYPE A $\theta=23,2 \pm 0,2^\circ C$				2,336	42,3	7,475	7,75
1,366	31,5	5,93	6,02	n° 1 C ₀ =0,555.10 ⁻⁶ mole/cm ³				2,396	44,8	7,67	7,95
1,266	27,0	5,40	5,59	3,889	76,6	9,75	9,73	2,196	37,2	7,03	7,28
1,208	24,6	5,16	5,32	4,074	83,8	10,21	10,19	2,072	33,2	6,63	6,87
1,086	19,9	4,64	4,79	4,286	94,2	10,74	10,72	1,950	39,5	6,24	6,455
0,721	9,85	3,08	3,18	4,501	105,6	11,29	11,27	1,854	26,5	5,93	6,14
0,703	7,77	3,00	3,10	4,036	84,4	10,11	10,09	1,657	21,5	5,30	5,485
TYPE A $\theta=21,15 \pm 0,1^\circ C$				3,636	68,0	9,11	9,10	1,497	17,5	4,79	4,955
n° 1 C ₀ =0,65.10 ⁻⁶ mole/cm ³				3,292	55,0	8,25	8,24	1,332	13,9	4,26	4,41
2,641	27,4	5,645	5,885	2,846	40,2	7,14	7,13	1,184	11,2	3,79	3,82
2,757	30,5	5,88	6,14	2,432	30,0	6,10	6,09	1,087	9,55	3,48	3,60
2,899	33,4	6,20	6,45	2,004	21,3	5,03	5,02	1,125	10,4	3,60	3,73
3,007	35,8	6,43	6,70	3,328	57,4	8,35	8,34	1,275	13,0	4,08	4,23
3,117	38,75	6,65	6,935	3,534	64,5	8,86	8,85	1,408	15,5	4,505	4,665

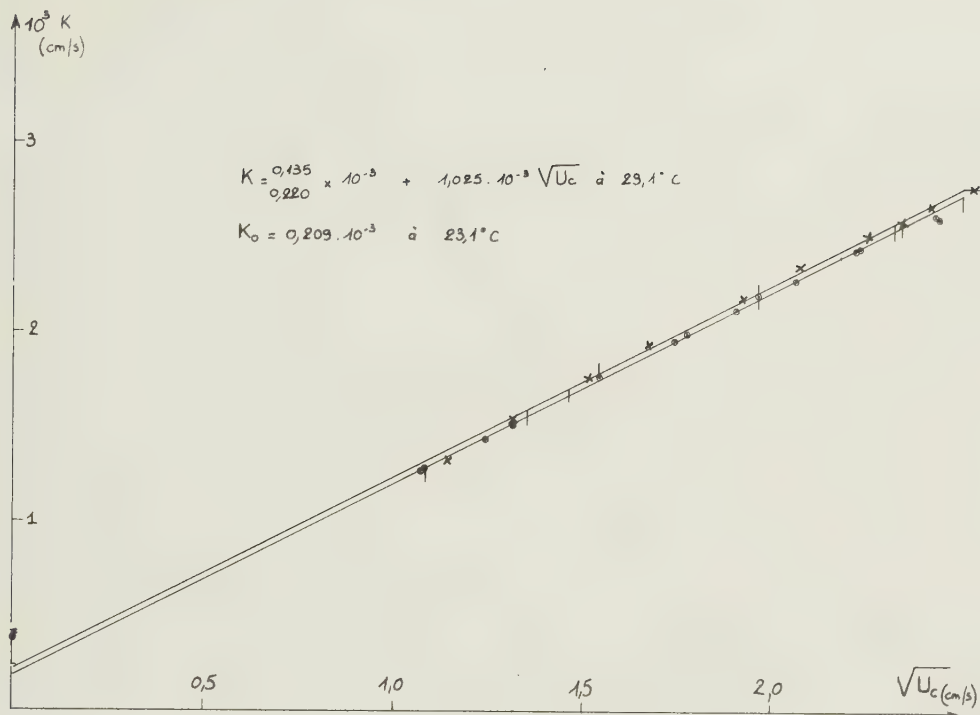


Figure n° III-1 Electrode frontale type A n°1
régime externe laminaire

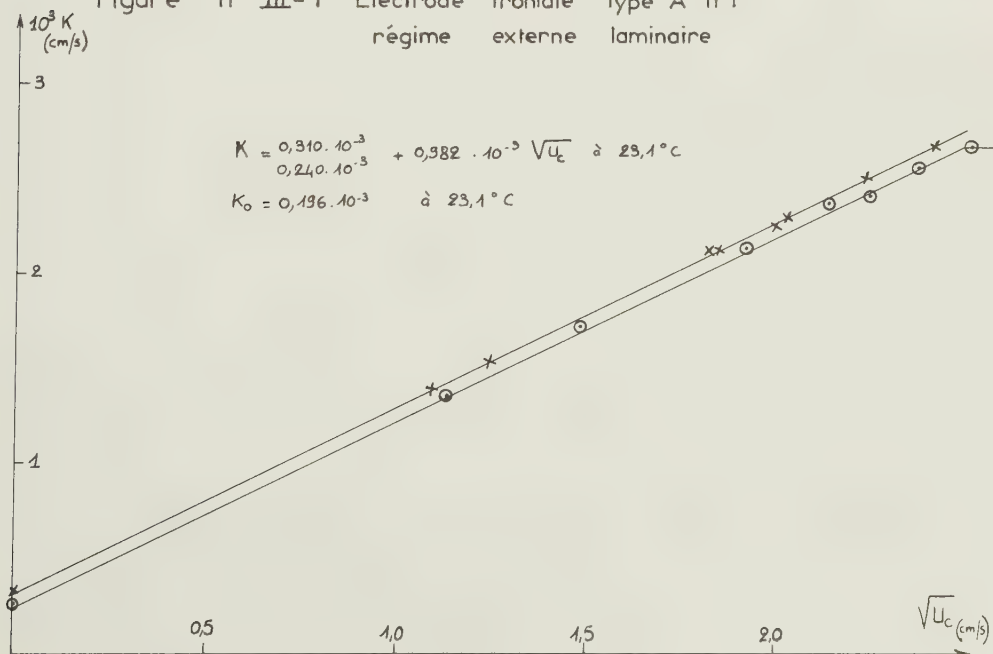


Figure n° III-2 Electrode frontale type A n° 2
régime externe laminaire

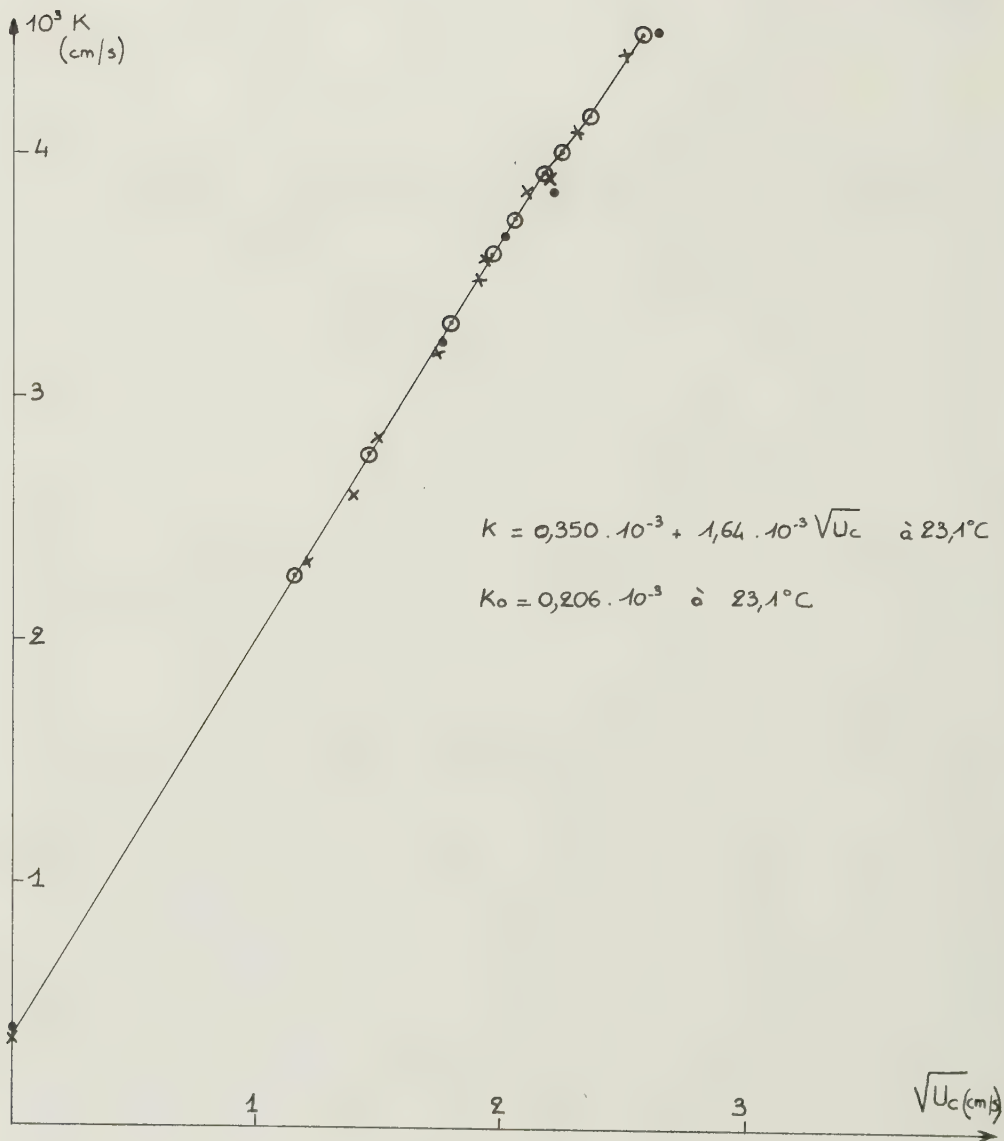


Figure n° III-3 Electrode frontale type B
 régime externe laminaire

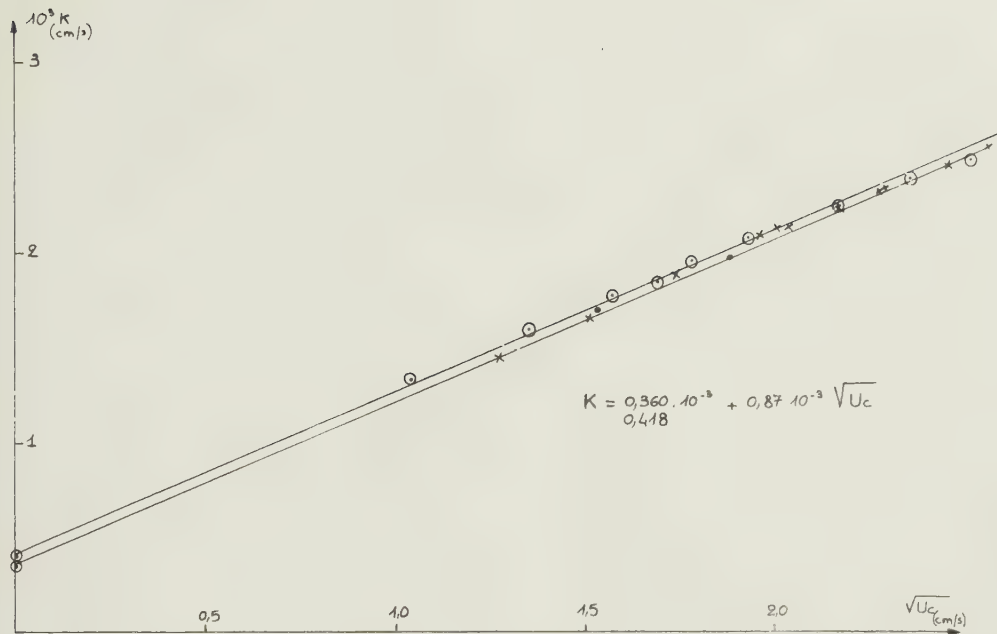


Figure n° III-4 Electrode tangentielle type C n° 2
régime externe laminaire



Figure n° III-5 Electrode tangentielle type D
régime externe laminaire

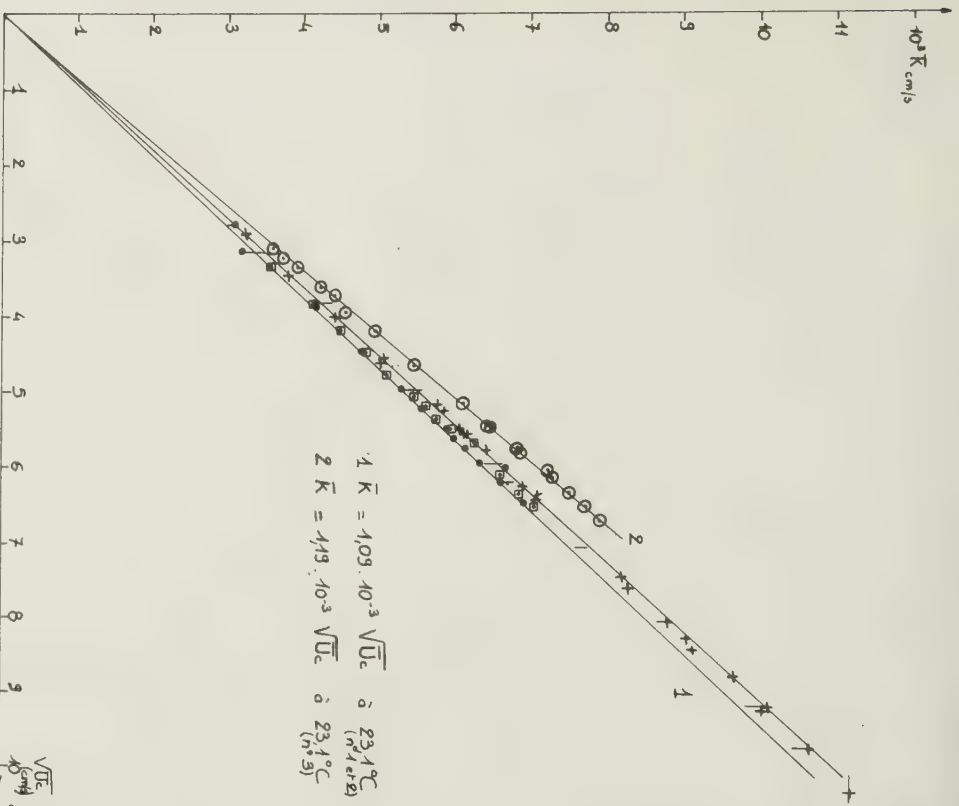


Figure n° III - 6 Electrodes frontales type A
régime externe turbulent

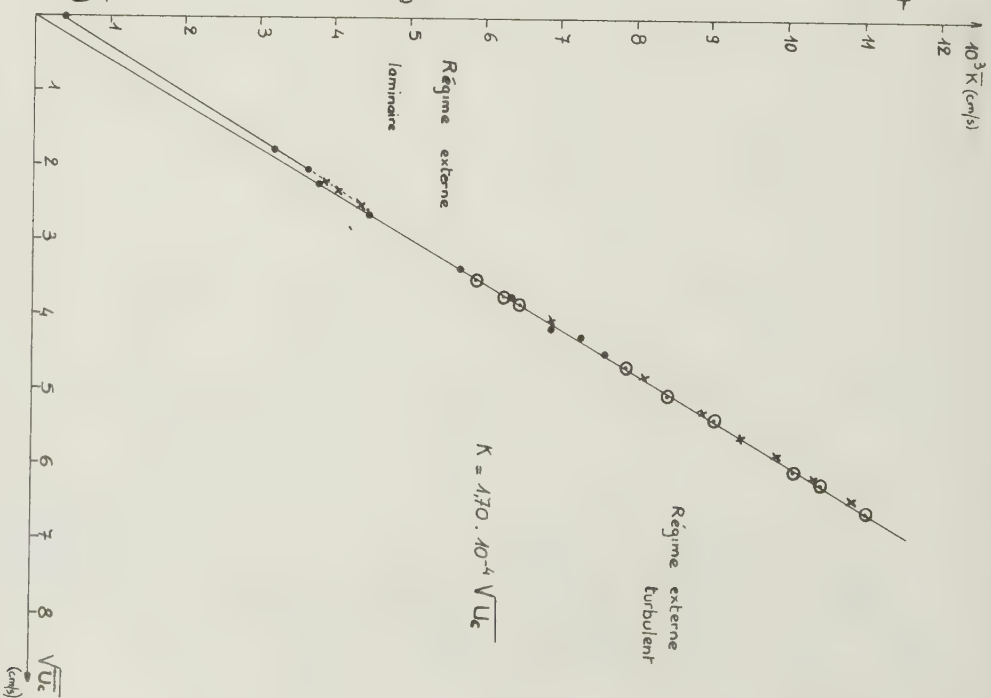


Figure n° III - 7 Electrode frontale type B

TABLEAU III-4 (suite)			
$\bar{I}$ μA	$\bar{U}_c$ cm/s	$10^3 \bar{K}$	$10^3 \alpha_3 \bar{K}$
TYPE A $\theta=23,25 \pm 0,15^\circ C$ $n^\circ 2 C_o = 0,617 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$			
2,593	26,7	5,64	5,63
2,747	29,9	5,98	5,965
2,902	32,3	6,305	6,29
3,098	35,7	6,73	6,715
3,112	38,4	6,755	6,74
3,274	42,4	7,105	7,09
3,170	40,1	6,895	6,88
3,054	37,0	6,64	6,625
2,674	28,6	5,805	5,795
2,530	25,6	5,50	5,49
2,392	22,6	5,20	5,11
2,237	20,0	4,85	4,845
2,077	17,4	4,505	4,50
1,902	14,5	4,145	4,14
1,637	11,2	3,56	3,555
1,928	15,0	4,19	4,185

TABLEAU III-5. FRONTALES - TURBULENT .							
$\bar{I}$ μA	$\bar{U}_c$ cm/s	$10^3 \bar{K}$	$10^3 \alpha_3 \bar{K}$	$\bar{I}$ μA	$\bar{U}_c$ cm/s	$10^3 \bar{K}$	$10^3 \alpha_3 \bar{K}$
TYPE B $\theta=22,2 \pm 0,1^\circ C$ $C_o = 0,531 \cdot 10^{-6} \text{mole/cm}^3$				2,422	16,1	6,79	6,91
				3,130	27,2	8,76	8,92
3,192	28,1	8,91	9,07	3,312	30,5	9,27	9,44
2,972	24,8	8,31	8,46	3,470	33,3	9,72	9,90
2,772	21,3	7,76	7,90	3,635	36,5	10,19	10,38
2,490	17,3	6,97	7,10	3,810	40,1	10,68	10,88
2,279	14,5	6,38	6,50	TYPE B $\theta=22,2 \pm 0,1^\circ C$ $C_o = 0,505 \cdot 10^{-6} \text{mole/cm}^3$			
2,080	12,2	5,83	5,935				
3,110	26,7	8,71	8,87	1,280	4,89	3,76	3,82
3,292	30,2	9,21	9,38	1,186	4,05	3,59	3,66
3,460	33,5	9,69	9,855	1,495	6,90	4,40	4,48
3,578	35,5	9,95	10,12	1,906	11,16	5,60	5,70
3,685	37,6	10,28	10,47	2,115	13,75	6,27	6,39
3,894	42,5	10,90	11,10	2,303	17,12	6,78	6,90
TYPE B $\theta=22,25 \pm 0,1^\circ C$ $C_o = 0,531 \cdot 10^{-6} \text{mole/cm}^3$				2,441	17,99	7,18	7,31
				2,551	19,86	7,50	7,64
2,858	22,5	8,00	8,15	1,073	3,09	3,16	3,22
2,670	19,8	7,48	7,62				

TABLEAU III-6. ELECTRODES TANGENTIELLES. REGIME EXTERNE TURBULENT

$\bar{I}_{\mu A}$	$\bar{U}_{cm/s}$	$10^3 \bar{K}$	$10^3 \alpha \bar{K}$	$\bar{I}_{\mu A}$	$\bar{U}_{cm/s}$	$10^3 \bar{K}$		$\bar{I}_{\mu A}$	$\bar{U}_{cm/s}$	$10^3 \bar{K}$	
TYPE C $\theta=21,45 \pm 0,05^\circ C$				2,770	35,55	5,45	5,61	3,556	128,5	11,41	11,85
$n^\circ 1 C_0=0,56 \cdot 10^{-6} \frac{mole}{cm^3}$				2,962	40,45	5,84	6,015	3,646	134,5	11,72	12,18
1,669	23,15	5,02	5,19	TYPE D $\theta=21,5 \pm 0,05^\circ C$				3,826	145,5	12,31	12,79
1,751	25,62	5,28	5,46	$C_0=0,553 \cdot 10^{-6} \frac{mole}{cm^3}$				4,066	159,9	13,09	13,60
1,871	29,42	5,645	5,84	2,620	61,3	7,655	7,915	3,856	145,6	12,40	12,88
1,995	33,20	6,005	6,21	2,708	67,3	7,91	8,18	2,748	81,9	8,84	9,13
2,116	37,22	6,36	6,58	2,888	75,9	8,45	8,74	2,488	66,8	8,00	8,26
1,501	18,50	4,525	4,68	3,110	87,0	9,09	9,40	2,206	52,3	7,10	7,33
1,331	14,41	4,01	4,15	3,298	96,8	9,63	10,01	1,654	29,2	5,32	5,495
1,214	12,20	3,66	3,78	3,476	105,5	10,7	10,57	1,360	19,3	4,37	4,51
1,049	8,58*	3,158	3,265	3,648	113,4	10,67	11,10	TYPE D $\theta=21,15 \pm 0,1^\circ C$			
1,717	24,50	5,16	5,335	3,780	121,2	11,05	11,49	$C_0=0,662 \cdot 10^{-6} \frac{mole}{cm^3}$			
TYPE C $\theta=21,7^\circ C$				3,968	129,5	11,60	12,06	1,996	27,2	4,86	5,06
$n^\circ 2 C_0=0,661 \cdot 10^{-6} \frac{mole}{cm^3}$				2,988	81,4	8,745	9,04	1,018	6,85	2,48	2,584
2,207	22,4	4,345	4,475	2,678	66,2	7,82	8,09	1,113	7,70	2,718	2,832
1,994	18,3	3,92	4,04	2,346	51,2	6,86	7,09	1,186	9,49	2,894	3,016
1,750	14,25	5,44	3,54	1,771	27,7	5,175	5,35	1,704	19,9	4,155	4,33
1,525	10,35	3,00	3,09	TYPE D $\theta=21,6 \pm 0,1^\circ C$				1,842	22,55	4,50	4,69
1,366	7,56*	2,682	2,76	$C_0=0,502 \cdot 10^{-6} \frac{mole}{cm^3}$				2,130	29,09	5,195	5,41
1,455	8,55*	2,861	2,947	3,024	98,6	9,74	10,12	2,252	33,2	5,495	5,725
1,217	7,20	2,395	2,467	3,146	104,6	10,11	10,50	2,357	36,6	5,745	5,99
2,215	21,35	4,35	4,48	3,246	110,5	10,45	10,86	2,469	39,4	6,02	6,27
2,390	26,5	4,70	4,84	3,361	116,5	10,81	11,23	2,554	42,3	6,225	6,49
2,513	28,9	4,945	5,09	3,418	120,5	10,99	11,40	2,092	28,75	5,10	5,31

*Régime intermédiaire

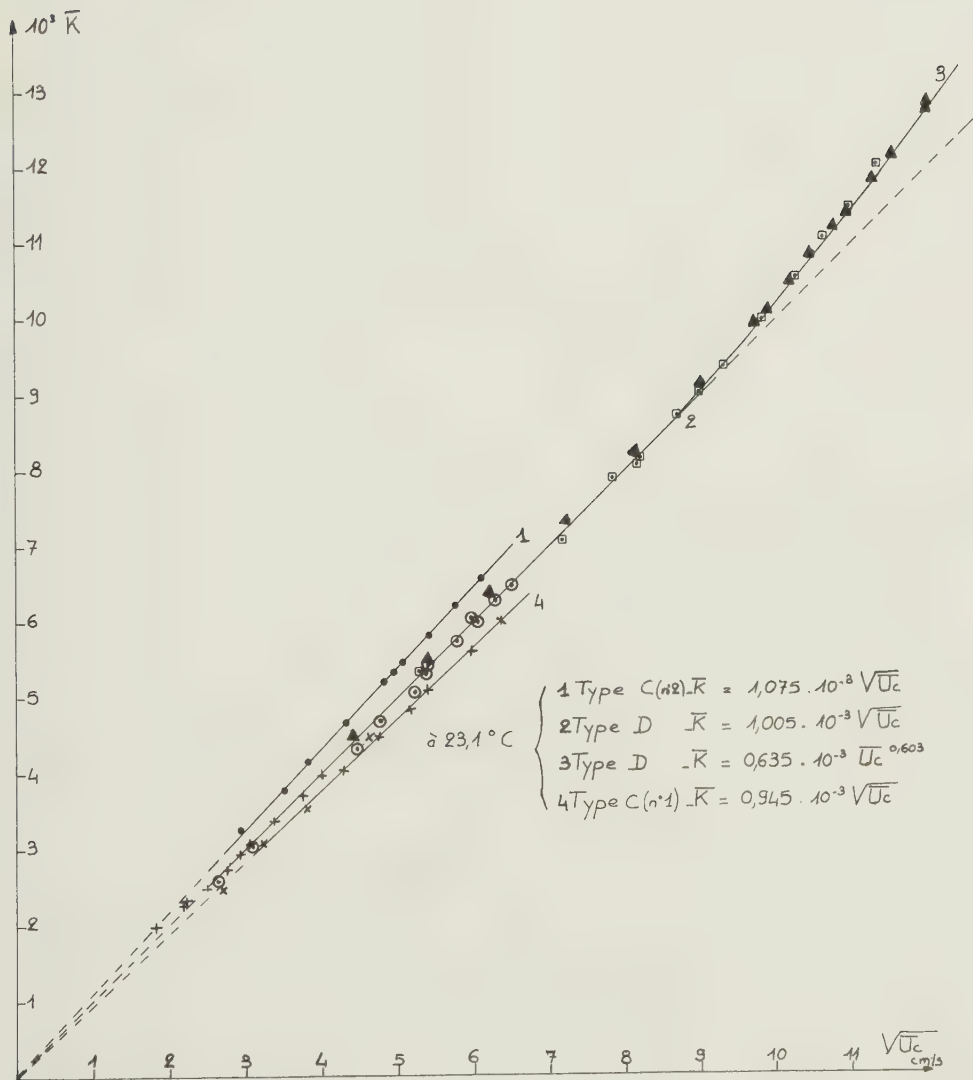


Figure n° III- 8

Electrodes

tangentielles

régime externe turbulent



Figure n° III - 9 Electrode type D
régime externe tangentielle turbulent

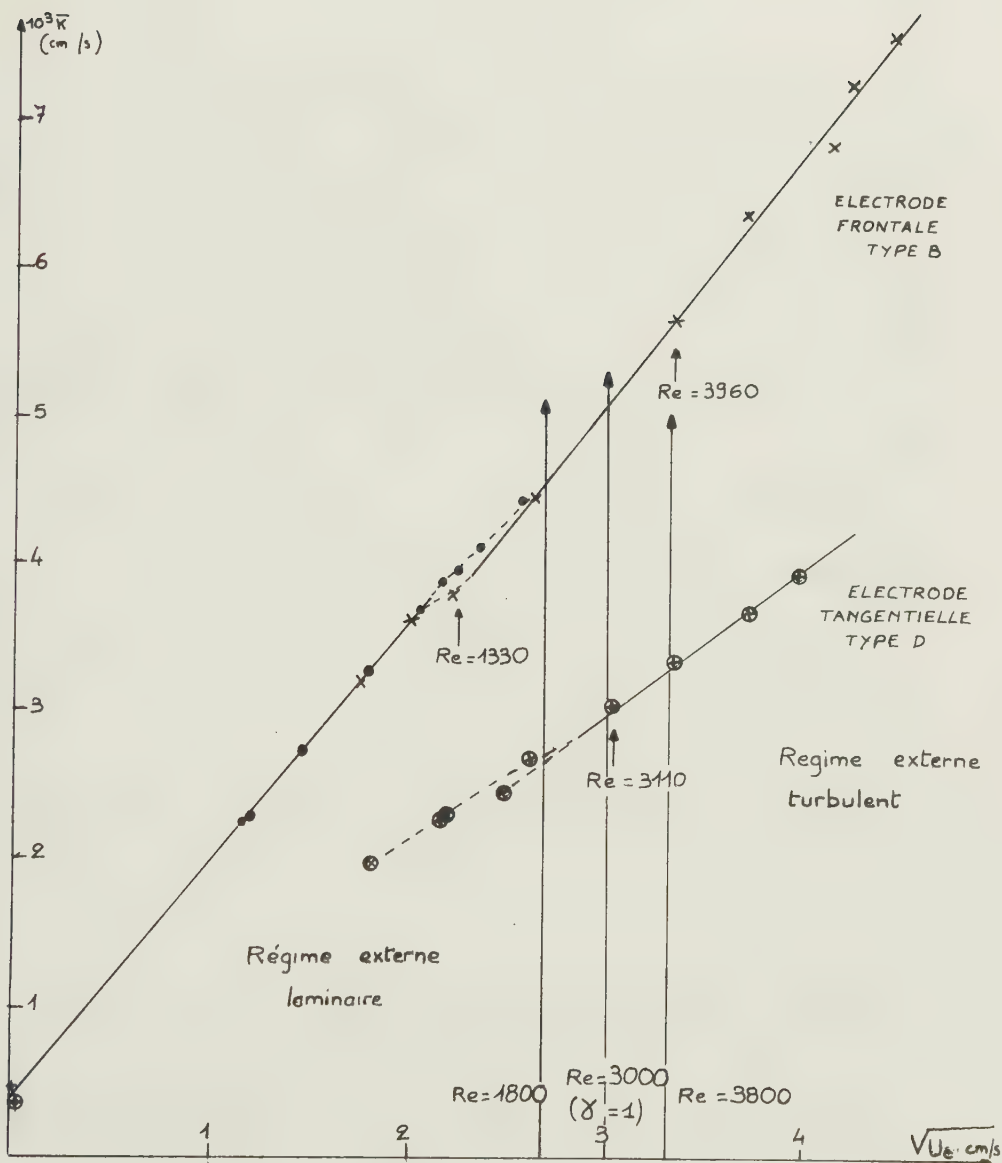


Figure n° III - 10 Localisation des régimes de transfert

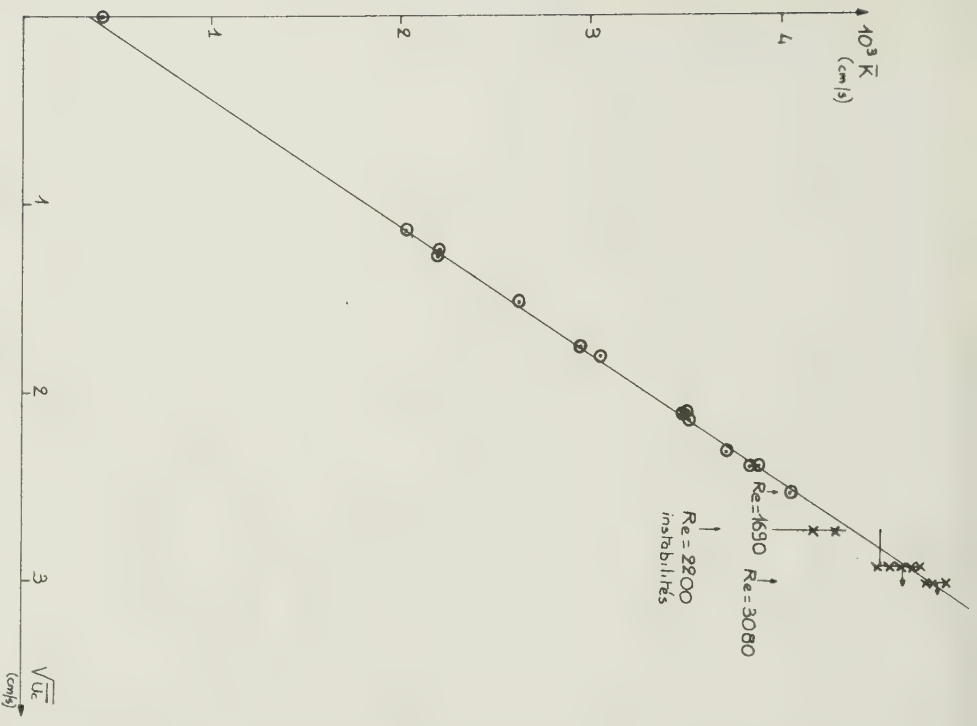


Figure n° III - 11 Localisation des régimes de transfert - (electrode frontale type B)

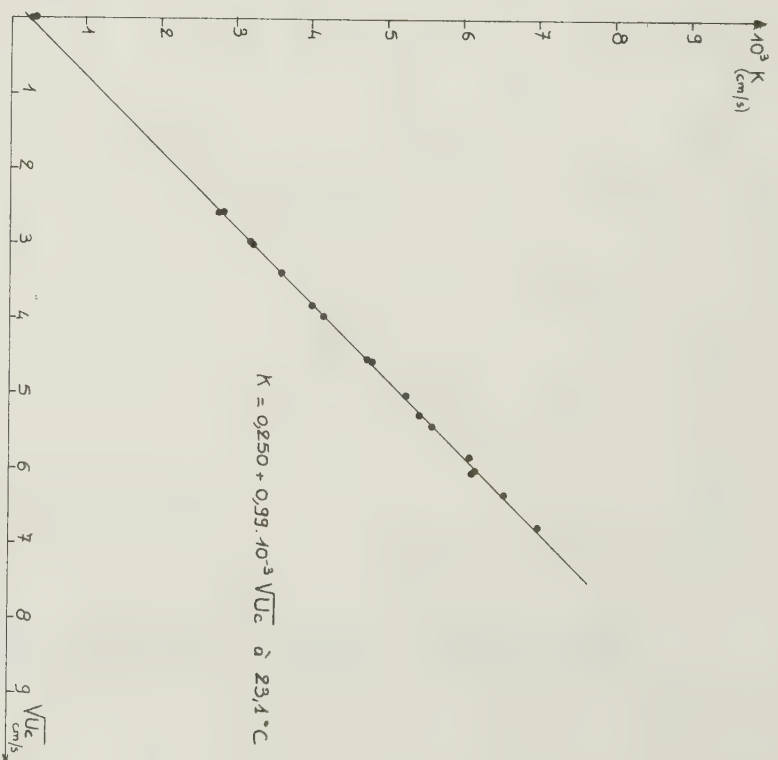


Figure n° III - 12 Electrode frontale type A n° 2 régime externe laminaire

III.2.2. Régime externe turbulent

Le vecteur vitesse $\vec{V}_c$ est variable au cours du temps :
 $\vec{V}_c(t) = [\overline{U}_c + u_c(t)] \vec{i} + v_c(t) \vec{j} + w_c(t) \vec{k}$ (coordonnées cartésiennes).
La sonde étant sensible aux fluctuations de vitesse, l'enregistrement fait apparaître des fluctuations d'intensité fortement amorties par le microampèremètre. Nous avons déterminé par lecture directe la valeur moyenne de l'intensité du courant limite de réduction, $\overline{I}_1$. L'erreur commise sur cette lecture doit toujours être inférieure à 1 % si on admet que les fluctuations enregistrées sont également réparties de part et d'autre de la valeur moyenne.

La loi de transfert prend la forme :

$$\text{III-9} \quad \overline{K} = a' \times \overline{U}_c^{\frac{1}{2}} ; \quad a' > a. \quad \begin{array}{l} \text{Tableaux III-4 à III-6} \\ \text{Figure n°III-6 à III-9} \end{array}$$

quel que soit le dispositif géométrique. Le terme de transfert résiduel a disparu en régime externe turbulent établi et la pente de la droite $K = f(\sqrt{\overline{U}_c})$ (qui concerne alors des valeurs moyennes de K et $\overline{U}_c$) est un peu plus grande. Le domaine de vitesses où se situe le passage de la loi III-8 à la loi III-9 est difficile à définir expérimentalement pour trois raisons :

1) Nous avons dû utiliser trois diaphragmes différents pour mesurer les vitesses débitantes, selon leurs valeurs (chapitre II). Il n'a donc pas été possible de déterminer de façon continue la vitesse axiale $\overline{U}_c$ et le coefficient de transfert K dans un domaine de vitesses recouvrant largement les régimes d'écoulement externe laminaire et turbulent.

2) En régime externe laminaire, le profil des vitesses dans la conduite quitte l'allure parabolique classique lorsque le nombre de Reynolds dépasse une valeur critique (chapitre II). Cette valeur est mal définie, surtout par vitesses décroissantes. Le profil n'est alors plus reproductible (il est sensible à la manière dont le débit est modifié) et la valeur de $\overline{U}_c$ peut être surévaluée. Ce phénomène explique les écarts à la loi III-8 observés jusqu'à des vitesses $\overline{U}_c = 4,5$ cm/s. (figure n°III-10) Toutefois, (figure n°III-11) lorsque le débit est accru progressivement, avec précaution, le profil des vitesses reste continu et reproductible, et

la loi III-8 est vérifiée jusqu'à l'apparition d'instabilités dans l'écoulement externe.

3) En régime externe transitoire, les mesures sont très aléatoires et souvent illusoires car on ne connaît plus U_c . (figure n° III-11. $Re \geq 2200$). Il semble pourtant que ce régime d'écoulement soit le domaine de passage des lois III-8 à III-9.

Lorsque le transfert a lieu au voisinage du point d'arrêt, il évolue proportionnellement à la racine carrée de la vitesse de l'écoulement libre quelle que soit sa valeur. Par contre, pour les électrodes tangentielles, il existe un seuil de vitesse au-delà duquel le transfert s'accroît plus vite : $\bar{K} \propto \overline{U_c}^{0,603}$, ce qui sera interprété plus loin.

III.2.3 - Ecoulement externe "piston" laminaire

Pour vérifier si l'apparition de turbulence externe est effectivement à l'origine de la disparition du terme résiduel K'_0 , nous avons placé une sonde de type A en aval de la sortie profilée du bac tranquillisateur. L'écoulement y est uniforme sauf au voisinage immédiat de la paroi, et aucune fluctuation de vitesse n'a été décelée. Le rapport $\frac{U_d}{U_c}$ est proche de l'unité quel que soit le régime d'écoulement dans la conduite amont.

On voit, sur la figure n° III-12, que l'évolution du coefficient de transfert reste conforme à la loi III-8 quelle que soit la vitesse de l'écoulement laminaire (la vitesse maximale correspond à un nombre de Reynolds égal à 20.000 dans la conduite aval). Notre hypothèse semble donc fondée.

III.2.4. Précision et reproductibilité des mesures

Nous avons estimé que l'incertitude relative sur la mesure des vitesses (U_c ou $\overline{U_c}$) était inférieure à 2 %, dans les domaines où elle est bien définie. Celle sur l'évaluation des intensités des courants limites doit également être inférieure à 2 % compte tenu de la précision et de la fidélité de l'ampèremètre, des erreurs de lecture en régime externe turbulent, et de l'incertitude sur les corrections de palier polarographique. Au cours d'une même manipulation, la reproductibilité des valeurs expérimentales est meilleure que les 3% ainsi prévus.

D'une manipulation à l'autre, il faut tenir compte d'une incertitude de 1 % sur la mesure des concentrations et d'une incer-

titude de 1 à 2 % sur celle des surfaces géométriques des électrodes. Ceci nous conduit à une incertitude globale $\frac{\Delta K}{K} < 6 \%$, qui recouvre largement la reproductibilité de l'ensemble $\overline{K}$ des valeurs expérimentales. Toutefois, deux phénomènes peuvent conduire à des erreurs importantes sur l'évaluation des coefficients de transfert:

- lorsque l'électrode vient d'être polie, le transfert γ est parfois anormalement élevé pendant les premières heures de fonctionnement (figure III-6, courbe 2).

- lorsqu'une prise de réactif est conservée quelques heures avant la mesure de concentration, le ferricyanure de potassium dépose par floculation, la solution se trouble, et cette mesure de concentration est alors imprécise.

L'évaluation du terme résiduel de transfert par extrapolation est beaucoup moins précise. Compte-tenu de sa faible valeur, l'incertitude relative sur sa mesure peut atteindre 10 à 15 %.

III.3. Interprétation des résultats- Proposition de lois théoriques de transfert

III.3.1. Le terme résiduel de transfert K'_0

Ce terme ne peut être considéré comme dû uniquement à la conduction théoriquement prévisible en milieu immobile (FROSSLING HUGHMARK). En effet K'_0 est toujours supérieur ou égal à $K_0 = \frac{4D}{\pi r_0}$. Cet excès, déjà remarqué par KRAMER et GOSSE en thermique, peut s'expliquer dans notre cas par un phénomène de convection naturelle dû au gradient de densité qui existe au voisinage de la microcathode. En effet, si la variation de masse de l'ion ferricyanure lors de sa réduction est négligeable (il perd un électron), deux phénomènes modifient la masse volumique de la solution :

- 1) le flux de ferricyanure à la surface de la cathode est opposé au flux de ferrocyanure. Le coefficient de diffusion de ce dernier étant plus faible, $D_{\text{ferro}} = \frac{2,15}{2,50} D_{\text{ferri}}$, il en résulte que sa concentration au niveau de cette surface est supérieure à celle du ferricyanure à l'infini.

2) la solution ionique est électriquement neutre en tout point. Le ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$ formé doit donc être statistiquement entouré de quatre ions positifs monovalents, trois ions potassium qui accompagnaient le ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+++}$ et un ion sodium apporté par migration (l'électrolyte indifférent étant la soude). La masse moléculaire de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ est $M_{\text{ferri}} = 329$ alors que celle de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3 \text{Na}$ est $M_{\text{ferro}} = 352$.

Ces deux effets tendent à accroître la masse volumique de la solution au voisinage de la microcathode. Il en résulte donc des forces supplémentaires de volume qui vont provoquer un mouvement sauf dans le cas où, le champ de pesanteur étant parallèle au champ de densité, les couches les plus denses sont les plus basses. Nous ne rencontrerons pas ce cas particulier qui ne peut exister que lorsque la diffusion est monodimensionnelle. Nous n'envisagerons tout d'abord pas la convection naturelle d'origine thermique.

LEVICH [3] a calculé le transfert par convection naturelle d'un électrolyte qui se dépose sur une surface plane verticale de grande dimension, la réaction étant contrôlée par le transport de matière. La masse volumique variant très peu avec la concentration, la relation $\rho(C) = \rho(C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C} (C - C_0)$ est une bonne approximation. Le flux de matière est alors solution du système :

$$\text{III-4} \quad \begin{aligned} U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} &= \nu \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + g \gamma \\ U \frac{\partial \varphi}{\partial x} + V \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \end{aligned}$$

où l'axe x est vertical ascendant ($x = 0$ à la limite inférieure de la plaque), l'axe y normal à la plaque ($y = 0$ sur cette plaque),

$$\varphi = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad \text{et} \quad \gamma = \left| \frac{C_0}{\rho(C_0)} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \right|_{C=C_0} > 0$$

(dans le cas où $\frac{\partial \rho}{\partial C} < 0$, la transposition est immédiate. On choisit l'axe x vertical descendant, $x = 0$ à la limite supérieure de la plaque et on pose $\gamma = - \frac{C_0}{\rho(C_0)} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{C=C_0}$. Les équations restent alors identiques aux précédentes).

Les conditions aux limites sont :

$$y = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} U = V = 0 \\ \varphi = 1 \end{array} \right. ; \quad y \rightarrow \infty \quad \left\{ \begin{array}{l} U = V = 0 \\ \varphi = 0 \end{array} \right.$$

($y \rightarrow \infty$ correspond en fait à la frontière de la couche limite hydrodynamique).

On en déduit :

$$\text{III-5} \quad C = 0,7 \quad Sc^{1/4} \left(\frac{gy}{4\nu} \right)^{1/4} \frac{y}{x^{1/4}} \frac{C_0}{x^{1/4}} ;$$

$$\text{III-6} \quad K' = 0,9 \quad Sc^{1/4} \left(\frac{gy}{4\nu} \right)^{1/4} \cdot \frac{1}{h^{1/4}} , \text{ où } h \text{ est la hauteur}$$

de la plaque.

Nous allons adapter ce calcul à notre cas plus complexe où le corps actif reste en solution après réduction. La masse volumique, en un point où la concentration en ferricyanure est C et celle en ferrocyanure est C' , s'écrit :

$$\rho = \frac{m_{\text{support}} + M_{\text{ferri}} \cdot C \cdot v + M_{\text{ferro}} \cdot C' \cdot v}{v} = \rho_{\text{support}} + M_{\text{ferri}} \cdot C + M_{\text{ferro}} \cdot C' ; \text{ où } m_{\text{support}} \text{ est la masse d'un volume } v \text{ de soude } N/10.$$

Nous devons expliciter la fonction $C' = f(C)$. Pour cela, nous considérons que ferricyanure et ferrocyanure sont transférés comme s'ils étaient seuls, avec les conditions de convection imposées par le gradient de masse volumique. Les équations précédentes restent valables avec les conditions aux limites :

$$\text{Pour le ferricyanure : } \left\{ \begin{array}{l} C = C_0 \text{ à la frontière de la couche limite} \\ C = 0 \text{ sur la plaque.} \end{array} \right.$$

$$\text{Pour le ferrocyanure : } \left\{ \begin{array}{l} C' = 0 \text{ à la frontière de la couche limite} \\ C' = C'_0 \text{ sur la plaque.} \end{array} \right.$$

Le changement de variable $C'_1 = C'_0 - C'$ ramène ces dernières conditions à celles relatives au ferricyanure sans rien changer au problème.

Les relations III-5 et III-6 donnent donc le champ des concentrations et le coefficient de transfert des deux constituants. En régime de diffusion établi, le flux de ferrocyanure à la plaque est opposé à celui de ferricyanure. De III-6, on déduit :

$$(Sc^{1/4} D C_o)_{ferri} = (Sc^{1/4} D C'_o)_{ferro} ; \frac{D_{ferro}^{3/4}}{D_{ferri}} = \frac{C_o}{C'_o} .$$

De III-5, on déduit le rapport $\frac{C}{C'}$ en tout point :

$$\frac{C}{C'_o - C'} = \frac{(Sc_{ferri})^{1/4}}{(Sc_{ferro})^{1/4}} \cdot \frac{C_o}{C'_o} = \frac{D_{ferro}}{D_{ferri}} \text{ soit } C' = -C \frac{D_{ferri}}{D_{ferro}} + C'_o .$$

Par suite : $\rho = \rho(C) = \rho_{support} + C (M_{ferri} - M_{ferro} \frac{D_{ferri}}{D_{ferro}}) + M_{ferro} \frac{C'_o}{D_{ferro}}$

$$\frac{\partial \rho}{\partial C} = M_{ferri} (1 - \frac{M_{ferro}}{M_{ferri}} \cdot \frac{D_{ferri}}{D_{ferro}}) = (\frac{\partial \rho}{\partial C})_{C=C_o} < 0 .$$

La densité ρ en chaque point pouvant être exprimée en fonction de la seule variable C , il est possible de calculer le flux de ferricyanure à partir du système d'équations précédent où

$$\gamma = \left[\frac{C_o M_{ferri}}{\rho(C_o)} (-1 + \frac{M_{ferro} D_{ferri}}{M_{ferri} D_{ferro}}) \right] \text{ avec } \rho(C_o) = \rho_{support} + M_{ferri} C_o$$

$$\# \rho_{support} = 1 + M_{soude} . C_{soude} = 1,003 \text{ g/cm}^3 .$$

Reportant la valeur de γ dans III-6, il vient :

$$III-7 \quad K' = 0,9 D_{ferri}^{1/4} (Sc)_{ferri}^{1/4} \cdot \frac{1}{h^{1/4}} \left[\frac{g C_o M_{ferri}}{1,003 \cdot 4v^2} (-1 + \frac{M_{ferro} D_{ferri}}{M_{ferri} D_{ferro}}) \right]^{1/4}$$

Cette relation va nous permettre de donner un ordre de grandeur du transfert aux électrodes situées dans des plans verticaux en milieu "immobile". Elle concerne un modèle pour lequel la diffusion pure serait monodimensionnelle donc le transfert nul à l'état stationnaire. Dans notre cas le transfert par diffusion pur existe à l'état stationnaire. Nous présenterons donc le coefficient de transfert total en absence de convection forcée sous la forme :

$$K'_o = K_o + K'$$

Pour calculer K' , nous assimilons le disque circulaire à un carré de côté $h = \sqrt{\pi r_o^2}$. Il est certain que cette approximation et surtout le fait de négliger les effets de bord inhérents à la géométrie de l'électrode intro-

duisent des erreurs notables. C'est pourquoi nous ne prétendons donner qu'une évaluation du coefficient de transfert K'_0 . Le tableau III-8 permet une comparaison entre les valeurs calculées de K'_0 , celles obtenues soit par mesure directe soit par extrapolation des courbes expérimentales à vitesse nulle, et les valeurs calculées du transfert par diffusion pure K_0 .

TABLEAU III-8

	K_0 cm/s	K'_0 calculé = $K_0 + K'$ cm/s	K'_0 expérimental cm/s	K'_0 obtenu par extra- polation cm/s
Electrode type A n°1 $S=0,682.10^{-2}$ cm ²	$0,209.10^{-3}$	$0,468.10^{-3}$	$0,366.10^{-3}$ $0,376.10^{-3}$ $0,406.10^{-3}$	$0,185.10^{-3}$ $0,220.10^{-3}$
Electrode type A n°2 $S=0,773.10^{-2}$ cm ²	$0,196.10^{-3}$	$0,448.10^{-3}$ $0,448.10^{-3}$ $0,454.10^{-3}$	$0,260.10^{-3}$ $0,339.10^{-3}$ $0,272.10^{-3}$ $0,318.10^{-3}$	$0,240.10^{-3}$ $0,310.10^{-3}$ $0,250.10^{-3}$
Electrode type B $S=0,697.10^{-2}$ cm ²	$0,206.10^{-3}$	$0,451.10^{-3}$ $0,466.10^{-3}$ $0,451.10^{-3}$	$0,350.10^{-3}$ $0,345.10^{-3}$ $0,386.10^{-3}$	$0,350.10^{-3}$ $0,350.10^{-3}$ $\approx 0,350.10^{-3}$
Electrode type C n°2 $S=0,797.10^{-2}$ cm ²	$0,193.10^{-3}$	$0,451.10^{-3}$	- - $0,332.10^{-3}$ $0,387.10^{-3}$	$0,470.10^{-3}$ $0,385.10^{-3}$
Electrode type D $S=0,642.10^{-2}$ cm ²	$0,215.10^{-3}$	$0,473.10^{-3}$	$0,316.10^{-3}$ $0,322.10^{-3}$	$0,405.10^{-3}$ $0,320.10^{-3}$

Il apparaît que les valeurs expérimentales du coefficient de transfert en absence de convection forcée sont toujours comprises entre les valeurs théoriques de K_0 et $K'_0 = K_0 + K'$, mais peu reproductibles dans ce domaine. Ceci indique que le phénomène de convection naturelle est instable. Nous avons même pu observer plusieurs états métastables de transfert au cours d'une même mesure.

Les valeurs de K'_0 obtenues par extrapolation sont voisines des valeurs expérimentales correspondantes, en général par défaut, ce qui nous conduit à penser que l'effet de la convection naturelle est peu modifié en présence de convection forcée. S'il existe une modification, elle ne peut être que lentement progressive. En particulier, on constate sur la figure n° III-2 que deux courbes de transfert correspondant à deux manipulations successives, dans des conditions expérimentales très voisines, se déduisent l'une de l'autre par une simple translation égale à la variation des valeurs expérimentales de K'_0 . En présence de convection forcée, le liquide est isotherme ; aucune convection naturelle d'origine thermique n'est envisageable. Par contre, en absence de convection forcée, nous avons observé une évolution de la température pouvant atteindre 0,2 à 0,3° C. L'existence de convection naturelle thermique, alors probable, expliquerait que les valeurs expérimentales de K'_0 soient en général plus élevées que les valeurs extrapolées, et l'existence de plusieurs états métastables déclenchés par des perturbations thermiques. Il semble également qu'il faille envisager différents états métastables de transfert par convection naturelle en présence de convection forcée, déclenchés par des perturbations de l'écoulement (fig.n°III-5). Enfin, dans la série de mesures présentée figure n° III-1 l'influence de la convection naturelle, sensible lorsque le fluide est au repos, n'apparaît plus en présence de convection forcée. On peut y voir un effet de la convection thermique d'une part, et d'un léger retrait de l'électrode dans la sonde d'autre part.

III.3.2. Le modèle de transfert en présence de convection forcée.

L'évolution du coefficient de transfert, proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de l'écoulement libre, conduit à penser qu'il se développe une couche limite laminaire à partir du point d'arrêt présenté par la sonde et que la diffusion est de nature purement

moléculaire. Ceci reste vrai en moyenne, en présence de turbulence externe, bien que des fluctuations de transfert, liées à celles de vitesse, soient décelées. Nous sommes amenés à considérer un amortissement de la turbulence extérieure au voisinage de la sonde, analogue à celui proposé par LEVICH et LANDAU [3] dans une sous-couche "laminaire" :

La couche limite "laminaire" est perturbée par une éventuelle turbulence externe. Un tourbillon qui y pénètre est isolé par les forces visqueuses, individualisé, et amorti de telle façon que seule intervient la viscosité moléculaire. Les différentes composantes de la vitesse évoluent ainsi comme dans une couche limite purement laminaire. La composante normale $S_y(\frac{\partial u}{\partial y})_{y=0}$ du gradient de vitesse longitudinale à la paroi, qui fluctue constamment au cours du temps, reste proportionnelle à $U_f^{3/2}$ (vitesse de l'écoulement libre à la frontière de la couche limite hydrodynamique) et en moyenne, $\bar{S} \propto \bar{U}_f^{3/2}$

$$\left(\bar{S} = \frac{\text{Cte}}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} (\bar{U}_f + u)^{3/2} dt = \text{Cte} \times \frac{\bar{U}_f^{3/2}}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \left(1 + \frac{u}{\bar{U}_f}\right)^{3/2} dt = \right.$$

$$\left. \text{Cte} \times \frac{\bar{U}_f^{3/2}}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{u}{\bar{U}_f} + \epsilon \left(\frac{u}{\bar{U}_f}\right)^2\right] dt. \text{ Puisque } \int_{t_0}^{t_0+T} \frac{u}{\bar{U}_f} dt = 0, \bar{S} = \text{Cte} \cdot \bar{U}_f^{3/2} \right)$$

La couche limite est statistiquement laminaire. POPOVITCH et HUMMEL [48] ont mis en évidence, par visualisation les fluctuations de S dans la sous-couche "laminaire", pour un écoulement turbulent ($Re = 13.100$) en conduite cylindrique. Ils apportent une confirmation expérimentale à l'hypothèse de LEVICH et LANDAU.

Cette hypothèse entraîne un modèle de transfert dans la couche limite "laminaire" qui tient compte de l'existence éventuelle de tourbillons. Considérons le cas simple du transfert au voisinage d'un plan infini $y = 0$. Les composantes de vitesse sont alors (en régime externe turbulent) $U = \bar{U} + u$ (tangentielle) et $V = \bar{V} + v$ (normale). La distribution des vitesses étant celle d'une couche limite laminaire, U , $\bar{U}$ et $\sqrt{u^2}$ varient proportionnellement à y au voisinage du plan. L'équation de continuité

$$\frac{\partial \sqrt{u^2}}{\partial x} + \frac{\partial \sqrt{v^2}}{\partial y} = 0$$

conduit à la relation $\sqrt{u^2} \propto y^2$. A la frontière de la couche limite hydro-

dynamique d'épaisseur δ_0 , $\sqrt{v} = \sqrt{v_0^2}$, où v_0 est la composante fluctuante normale de vitesse de l'écoulement libre. Par suite $\sqrt{v^2} = a \sqrt{v_0^2} \times \frac{y^2}{\delta_0^2}$ au voisinage du plan (a est une constante corrective qui tient compte du fait que le profil $(\sqrt{v^2}, y)$ n'est pas parabolique sur toute l'épaisseur de la couche limite). En outre, l'échelle de turbulence est $l \propto \sqrt{v^2} \times T$ (T , période moyenne des tourbillons), soit $l \propto y^2$;

$l = L \times a \times \frac{v^2}{\delta_0^2}$ où L est l'échelle de turbulence extérieure. On en déduit le coefficient de diffusion par turbulence $D_t = \sqrt{v^2} \times l = \sqrt{v_0^2} L \frac{a^2 y^4}{\delta_0^4}$

Au voisinage de la paroi, ce coefficient $D_t \sim y^4$ tend rapidement vers zéro et devient négligeable devant le coefficient de diffusion moléculaire D . Pour une micro-électrode, la couche de diffusion reste toujours très mince, si bien que seule intervient la diffusion moléculaire.

Nous avons ainsi un modèle de transfert par diffusion moléculaire dans une couche limite hydrodynamique laminaire ou statistiquement laminaire, suivant le régime d'écoulement externe. Il conduit à une formulation unique des variations K , $f(U_f)$ quel que soit ce régime, et nous verrons qu'il permet d'avancer une explication sur la disparition du terme résiduel de transfert en régime externe turbulent.

III.3.3. Lois théoriques de transfert

Nous avons vu que la connaissance du champ des vitesses au voisinage de l'électrode permet de calculer le coefficient de transfert à partir de l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V} \cdot \text{grad } C = D \cdot \Delta C$$

Nous supposons un régime de diffusion établi, même en présence de turbulence externe ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$). Les fluctuations de transfert étant faibles en valeur relative, cette approximation se justifie pour déterminer la relation $K = f(U_f)$ (qui concerne alors les valeurs moyennes de K et U_f .)

Electrode frontale à nez hémisphérique (sonde type B):

Nous considérons une sphère présentant un point d'arrêt à un écoulement libre de vitesse uniforme $U_f = U_\infty$. Ce point d'arrêt coïncide avec le

centre de l'électrode. Nous choisissons un système de coordonnées curvilignes où x est la distance mesurée sur un méridien de la sphère à partir du point d'arrêt et y la coordonnée normale à la surface de la sphère ($y=0$ sur cette surface). Le modèle étant de révolution, aucune grandeur ne dépend de la coordonnée azimuthale φ .

SCHLICHTING [19] donne le champ des vitesses autour de la sphère, calculé à partir d'équations du mouvement adaptées par BOLTZE à ce cas :

$$U(x) = \frac{3}{2} U_{\infty} \frac{x}{R} f_1'(\eta) + \epsilon \left[\left(\frac{x}{R} \right)^3 \right], \text{ où } R \text{ est le rayon de la sphère, et}$$

$$\eta = y \sqrt{\frac{3U_{\infty}}{R\nu}}.$$

Notre étude concerne un domaine limité au voisinage immédiat de l'électrode.

Par suite : $\frac{x}{R} \approx \frac{y_0}{R}$, petit. Nous pouvons limiter l'expression de U au premier terme en x . De l'équation de continuité $\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0$, où $x = R \sin \frac{x}{R} \approx x$, on déduit la composante normale $V = -f_1(\eta) \sqrt{\frac{3\nu U_{\infty}}{R}}$

La fonction f_1' varie de la valeur 0 pour $\eta = 0$ ($U = 0$) à 1 pour $\eta \rightarrow \infty$

($U = U$ potentielle = $\frac{3}{2} U_{\infty} \frac{x}{R}$). L'épaisseur de la couche limite hydrodynamique est définie par la valeur δ_0 de y pour laquelle $f_1' = 0,99$. Cette condition est satisfaite pour $\eta = 2,8$. Par suite :

$$\delta_0 = 2,8 \sqrt{\frac{\nu R}{3U_{\infty}}} \text{ au voisinage du point d'arrêt.}$$

L'épaisseur de cette couche limite hydrodynamique est proportionnelle à $\nu^{\frac{1}{2}}$. Or le mécanisme de transfert de matière est formellement analogue à celui de quantité de mouvement, le coefficient de diffusion moléculaire D étant l'équivalent de la viscosité dynamique ν . D étant environ mille fois plus faible que ν , il est prévisible que l'épaisseur de la couche limite de diffusion, δ , sera beaucoup plus faible que celle de la couche limite hydrodynamique, δ_0 . (Nous calculerons ultérieurement le rapport $\frac{\delta}{\delta_0}$). Il est donc possible de limiter le développement en série de la fonction $f_1'(\eta)$ à son premier terme sans introduire d'erreur notable sur les valeurs de la vitesse. Dans la région qui nous intéresse :

$$f_1'(\eta) = f_1''(0) \times \eta = 0,928 \eta. \text{ Par suite, } f_1(\eta) = 0,928 \frac{\eta^2}{2}, \text{ et le champ}$$

des vitesses à l'intérieur de la couche limite de diffusion est donné par les relations :

$$\begin{aligned} U &= 3/2 U_{\infty} \frac{x}{R} \cdot 0,928 \eta = A \times y. \\ \text{III-B} \quad V &= - \sqrt{\frac{3 \nu U_{\infty}}{R}} \cdot 0,928 \frac{\eta^2}{2} = - A y^2. \\ \text{avec} \quad A &= \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 0,928 \cdot R^{-3/2} \nu^{-1/2} U_{\infty}^{3/2} = 2,412 \cdot \nu^{-1/2} R^{-3/2} U_{\infty}^{3/2}. \end{aligned}$$

Il reste à exprimer le bilan de matière dans ce système de coordonnées curvilignes. Nous partons, pour cela, de l'expression en coordonnées sphériques classiques (θ, ρ, φ) :

$$\frac{U}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \theta} + U \frac{\partial C}{\partial \rho} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0 \quad (\text{symétrie de révolution})$$

Des simplifications s'imposent si on veut espérer une résolution analytique : nous négligerons le terme de diffusion tangentielle

$$\frac{1}{\rho^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right), \text{ très inférieur au terme de diffusion normale}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} \quad (\delta \ll r_0). \text{ A la périphérie de l'électrode toutefois, ces}$$

deux termes deviennent comparables. Nous avons vu que cet effet de bord affecte le transfert à l'électrode sur le demi-rayon extérieur, en milieu immobile. En convection forcée, il décroît très rapidement lorsque croît la vitesse de l'écoulement libre.

Le changement de système de coordonnées est immédiat :

$x = \theta R$ et $y = \rho - R$. Il vient alors :

$$\frac{U}{R+y} \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{2}{R+y} \frac{\partial C}{\partial y} \right].$$

La valeur de y étant toujours très inférieure à R , le terme $\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \sim \frac{1}{y^2}$ est très supérieur au terme $\frac{2}{R+y} \frac{\partial C}{\partial y} \sim \frac{1}{Ry}$ que nous négligerons.

Nous obtenons alors le bilan de matière définitif :

$$\text{III-9} \quad u \frac{\partial C}{\partial y} + v \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}.$$

Une première approximation consiste à considérer un champ de concentration monodimensionnel, compte tenu des remarques précédentes : $C = C(y)$.

Utilisant la variable réduite : $\eta = \left(\frac{0,928}{6} \frac{v}{D} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{3U_{\infty}}{R_v}}$, il vient :

$$\frac{d^2 C}{d\eta^2} + 3\eta^2 \frac{dC}{d\eta} = 0 \quad \text{avec les conditions aux limites} \quad \begin{matrix} C=0 \text{ pour } \eta \rightarrow 0 \\ C=C_0 \text{ pour } \eta \rightarrow \infty \end{matrix} *$$

dont la solution est $C = C_0 \frac{\int_0^{\eta} e^{-u^3} du}{\int_0^{\infty} e^{-u^3} du} = \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \int_0^{\left(\frac{0,928}{6} \frac{v}{D} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{3U_{\infty}}{R_v}} y} e^{-u^3} du$

Le flux de matière à l'électrode est $\varphi = -D \left(\frac{dC}{dy} \right)_{y=0}$

$$\frac{dC}{dy} = \frac{dC}{d\eta} \times \frac{d\eta}{dy} = \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} e^{-\eta^3} \times \left(\frac{0,928}{6} \frac{v}{D} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{3U_{\infty}}{R_v}}.$$

$$\varphi = -\frac{DC_0}{\Gamma(4/3)} \times \left(\frac{0,928}{6} \frac{v}{D} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{3U_{\infty}}{R_v}}; \text{ or : } K = \frac{-\varphi \times \pi r_0^2}{\pi x_0^2 \times C_0}.$$

$$K = 1,045 \left(\frac{D^2}{v^{1/2} R} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{U_{\infty}}{R_v}}$$

Considérons maintenant l'équation complète III-9 :

$$Axy \frac{\partial C}{\partial x} - Ay^2 \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad \text{avec les conditions limites} \quad \begin{matrix} y=0 & C=0 \\ y \rightarrow \infty & C \rightarrow C_0 \end{matrix}$$

nous cherchons une équation équivalente à une seule variable $\eta = \frac{y}{\varphi(X)}$
avec $X = \frac{x}{x_0}$.

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial X} \cdot \frac{dX}{dx} = -\frac{\partial C}{\partial \eta} \cdot \frac{y}{\varphi'} \cdot \frac{1}{x_0}$$

* Nous devons en principe limiter le domaine à $y \approx \delta$ soit $\eta \approx \delta \sqrt{\frac{3U_{\infty}}{R_v}}$.
Par suite $C = C_0$ pour $\eta \approx \delta \sqrt{\frac{3U_{\infty}}{R_v}}$. Mais $\int_0^{\delta \sqrt{\frac{3U_{\infty}}{R_v}}} e^{-u^3} du \neq \int_0^{\infty} e^{-u^3} du$.
C'est pourquoi nous utilisons la condition $C = C_0$ pour $\eta \rightarrow \infty$.
Nous ferons de même pour tous les calculs analogues.

$$\frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \cdot \frac{1}{\varphi} ; \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial C}{\partial \eta} \cdot \frac{1}{\varphi} \right) \cdot \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \cdot \frac{1}{\varphi^2}$$

Reportant ces valeurs dans III-9, il vient :

$$-A \times y \frac{\partial C}{\partial \eta} \cdot \frac{y \varphi'}{\varphi^2} - A y^2 \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \cdot \frac{1}{\varphi} = 0 \quad \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \cdot \frac{1}{\varphi^2} \text{ soit :}$$

$$-A \frac{\partial C}{\partial \eta} \left(X y^2 \frac{\varphi'}{\varphi^2} + y^2 \cdot \frac{1}{\varphi} \right) = 0 \quad \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \cdot \frac{1}{\varphi^2} ; \quad -A \eta^2 \frac{\partial C}{\partial \eta} (X \varphi' + \varphi) = 0 \quad \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \cdot \frac{1}{\varphi^2}$$

La fonction $\varphi(X)$ doit satisfaire l'équation différentielle :

$$X \varphi' + \varphi = \frac{b}{2} \text{ linéaire en } \varphi^3 \text{ (b ne dépend ni de x ni de y).}$$

$$\varphi = \left(\frac{a}{X^3} + b \right)^{1/3} . \text{ D'où la valeur de } \eta : \eta = \frac{y}{\sqrt[3]{\frac{a}{X^3} + b}}$$

L'équation III-9 prend alors la forme :

$$\frac{d^2 C}{d\eta^2} + \frac{bA}{0} \eta^2 \frac{dC}{d\eta} = 0 \text{ avec les conditions aux limites : } \begin{matrix} \eta=0 & C=0 \\ \eta=\infty & C=C_0 \end{matrix}$$

dont la solution est : $C = C_0 \frac{\int_0^\eta e^{-\frac{bAu^3}{30}} du}{\int_0^\infty e^{-\frac{bAu^3}{30}} du}$; l'intégrale

$\int_0^\infty e^{-\frac{bAu^3}{30}} du$ doit être finie, ce qui impose que b et a soient de même signe. Sa valeur est alors : $\int_0^\infty e^{-\frac{bAu^3}{30}} du = \Gamma(4/3) \cdot \left(\frac{bA}{30} \right)^{-1/3}$

Par suite :

$$C = \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{bA}{30} \right)^{1/3} \int_0^\eta e^{-\frac{bAu^3}{30}} du = \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \int_0^y \left[\frac{A}{30(a/bX^3 + 1)} \right]^{1/3} e^{-u^3} du$$

Il apparaît immédiatement que le champ des concentrations présente une singularité pour $x = 0$. En effet, lorsque $x \rightarrow 0$, $C \sim y \left(\frac{a}{b} \cdot x^{-3} + 1 \right)^{-1/3} \rightarrow 0$

quel que soit y, ce qui ne peut correspondre à une réalité physique. Au contraire, il est logique de considérer que $C = C_0$ sur l'axe $x = 0$ où la solution n'a pas été appauvrie. Si on fait abstraction de cette singu-

larité, le flux en un point X de l'électrode est :

$$\varphi(X) = -D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} = -D \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \left[\frac{A}{3D(1+a/bX^3)} \right]^{1/3}$$

D'où le coefficient de transfert :

$$K = - \frac{\int_0^1 2\pi X \varphi(X) dX}{\pi C_0} = \frac{2(AD^2/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} \int_0^1 \frac{XdX}{(1+a/bX^3)^{1/3}}$$

$$K = \frac{(AD^2/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} \left[(1+a/b)^{2/3} - a/b^{2/3} \right]$$

Lorsque la constante a/b tend vers zéro, l'effet de la singularité pour $x = 0$ a une importance relative de moins en moins sensible. A la limite, on doit tendre vers la valeur exacte du coefficient de transfert :

$$K = \frac{(AD^2/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} = 1,045 \left(\frac{D^2}{\sqrt{\frac{1}{2} R^{3/2}}} \right)^{1/3} \cdot \sqrt{U_c}$$

expression identique à III-10. Il apparaît ainsi que l'hypothèse d'une répartition monodimensionnelle des concentrations constitue une excellente approximation.

Il est possible de mettre la relation III-10 sous forme adimensionnelle:

$$Nu_{matière} = \frac{K \cdot r_0}{D} = 1,045 r_0 \cdot \left(\frac{v}{D} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2} R^{3/2}}} \right)^{1/3} \cdot U_{\infty}^{1/2}$$

$$\text{III-11} \quad Nu_{matière} = 0,739 \frac{r_0}{R} (Sc)^{1/3} (Re)^{1/2}$$

Qualitativement, on retrouve la relation classique de transfert en régime de couche limite laminaire. Mais on voit qu'il intervient un quatrième nombre adimensionnel, rapport des dimensions caractéristiques des surfaces où s'effectuent respectivement l'échange de matière et celui de quantité de mouvement avec le liquide. En outre, l'expression III-11 n'est valable que pour des valeurs faibles de $\frac{r_0}{R}$ (transfert au voisinage du point d'arrêt).

Nous pouvons calculer l'épaisseur de la couche limite

de diffusion, valeur δ de y pour laquelle $C = 0,99 C_0$, soit :

$$\int_0^{\left(\frac{0,928}{6} \frac{v}{D}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{3U_\infty}{Rv}} \delta} e^{-u^3} du = 0,99 \Gamma(4/3) = \int_0^{1,39} e^{-u^3} du$$

$$\text{par suite : } \delta = 2,59 \left(\frac{D}{v}\right)^{1/3} \cdot \sqrt{\frac{Rv}{3U_\infty}} ; \frac{\delta}{\delta_0} = 0,925 \left(\frac{D}{v}\right)^{1/3}$$

Dans nos conditions expérimentales, $\frac{v}{D} = 1267$; par suite : $\delta = 8,55 \cdot 10^{-2} \delta_0$

Pour une vitesse d'écoulement très faible : $U_c = 1$ cm/s, $\delta_0 = 0,079$ cm et $\delta = 6,75 \cdot 10^{-3}$ cm. Le rapport $\frac{\delta}{x_0}$ est égal à 0,135. Ces valeurs justifient a posteriori la forme simplifiée que nous avons adoptée pour le champ des vitesses et, dans une moindre mesure, celle adoptée pour le bilan de matière. Elles illustrent également l'intérêt que présente la sonde pour les mesures locales de vitesse.

Dans nos conditions expérimentales, la vitesse de l'écoulement libre U_∞ peut être confondue avec la vitesse longitudinale axiale U_c , compte tenu de la petite taille de l'électrode. A la température de 23,1°C, il vient alors :

$$\text{III-12} \quad K = 1,75 \cdot 10^{-3} \sqrt{U_c}$$

Electrodes tangentielles (sondes types C et D)

Nous assimilerons les sondes types C et D à des plaques planes, ce qui constitue, a priori, une approximation grossière. En effet, si on peut légitimement négliger la courbure de la sonde cylindrique, l'existence du point d'arrêt à l'écoulement est de nature à modifier la couche limite laminaire ou statistiquement laminaire qui se développe le long de celle-ci. Nous utiliserons un repère cartésien où x est la direction de l'écoulement libre, y celle normale au plan de l'électrode (donc de la plaque plane d'équation $y = 0$). Le plan $x = 0$ contient le point d'arrêt, et l'électrode, assimilée à un rectangle de côté b , s'étend dans le demi-espace $x \geq x_0$. Le bilan de matière s'écrit alors :

$$\text{III-13} \quad U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \text{ en négligeant les termes de}$$

diffusion tangentielle $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ et transversale $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$, pour les raisons précédemment mentionnées.

Le champ des vitesses est donné par la solution classique de BLASIUS :

$$U = U_f f'(\eta) \quad \text{avec } \eta = y \sqrt{\frac{U_f}{\nu x}}$$

$$V = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\nu U_f}{x}} (\eta f' - f) \quad \text{et } U_f \text{ vitesse de l'écoulement à la frontière de la couche limite hydrodynamique.}$$

Nous ne conservons toujours que le premier terme du développement en série de la fonction f : $f = 0,332 \frac{\eta^2}{2}$

Par suite, dans la couche limite de diffusion :

$$\text{III-12} \quad \begin{cases} U = A y x^{-1/2} \\ V = \frac{A}{4} y^2 x^{-3/2} \\ A = 0,332 U_f^{3/2} \nu^{-1/2} \end{cases}$$

Le champ des concentrations satisfait les conditions aux limites :

N° 1 $y \rightarrow \infty \quad C \rightarrow C_0$

N° 2 $y = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} x < x_0, \frac{\partial C}{\partial y} = 0 \\ x > x_0, C = 0 \end{array} \right.$

N° 3 $x = x_0 \quad C = C_0$ quel que soit y .

Nous proposons une méthode de résolution voisine de celle proposée par LEVICH [3]. La recherche d'une variable unique $\eta = \frac{y}{\varphi(x)}$ conduit à la fonction : $\varphi(x) = x^{1/4} (a + 4c x^{3/4})^{1/3}$ où a et c sont des constantes.

L'équation III-13 prend alors la forme :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \frac{4c}{40} A \eta^2 \frac{\partial C}{\partial \eta} = 0 \quad ; \quad \eta = \frac{y}{x^{1/4} (a + 4c x^{3/4})^{1/3}}$$

Posant $u = \left(\frac{4c A}{120} \right)^{1/3} \eta$ il vient : $\frac{\partial^2 C}{\partial u^2} + 3 u^2 \frac{\partial C}{\partial u} = 0$

dont la solution générale est III-14 $C = C_1 + C_2 \int_0^u e^{-t^3} dt$

avec $u = \left(\frac{4c x A}{120} \right)^{1/3} \cdot \frac{y}{x^{1/4} (a + 4c x^{3/4})^{1/3}} = \left(\frac{A}{120} \right)^{1/3} \cdot \frac{y}{x^{1/4} \left(\frac{a}{4c} + x^{3/4} \right)^{1/3}}$

Les conditions aux limites $y \rightarrow \infty, u \rightarrow \infty$ $C \rightarrow C_0$ quel que soit y
 $x = x_0$ $C = C_0$

imposent un pôle de la variable u pour $x = x_0$; par suite, $\frac{a}{4c} = -x_0^{3/4}$

Pour $x \geq x_0$, l'équation III-14 où $C_1 = 0$ (condition n°2) et $C_2 = \frac{C_0}{\int_0^\infty e^{-t^3} dt}$
 $\frac{C_0}{\Gamma(4/3)}$ (condition n°1) est solution de III-13. On en déduit le champ
 des concentrations:

$$C = \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} = \int_0^{\frac{y}{x^{1/4}(x^{3/4}-x_0^{3/4})^{1/3}}} \left[\frac{A}{12D} \right]^{1/3} \cdot \frac{y}{x^{1/4}(x^{3/4}-x_0^{3/4})^{1/3}} e^{-t^3} dt$$

Pour $x < x_0$, cette fonction ne décrit plus le champ des concentrations .
 La condition n° 3 impose la solution $C = C_0$, solution particulière de
 III-13 qui satisfait les conditions aux limites n° 1 et 2.

Le cas particulier $a = 0$ correspond à une plaque
 plane dont la surface totale échange de la matière avec le liquide en
 mouvement. En amont de la plaque ($x < 0$), $C = C_0$ quel que soit y .
 Différentiant par rapport à y , il vient :

$$\frac{\partial C}{\partial y} = \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} e^{-(A/12D) [y^3/x^{3/4}(x^{3/4}-x_0^{3/4})] [A/12D]^{1/3} (1/x^{1/4}(x^{3/4}-x_0^{3/4})^{1/3})}$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0 \text{ pour } x = x_0 \text{ sauf pour } y = 0 \text{ où } \frac{\partial C}{\partial y} \text{ est indéterminé .}$$

$$\begin{aligned} \varphi(x, 0) &= -D \left[\frac{\partial C}{\partial y} \right]_{y=0} = - \left[\frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \right] (A/12D)^{1/3} \cdot \frac{1}{x^{1/4}(x^{3/4}-x_0^{3/4})^{1/3}} \\ &= - \left[\frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \right] (A/12D)^{1/3} \cdot \frac{1}{x^{1/2} \left[1 - \left(\frac{x_0}{x} \right)^{3/4} \right]^{1/3}} \end{aligned}$$

Pour calculer le coefficient de transfert K , nous supposons que l'électrode
 a une longueur $l = b = \sqrt{\pi x_0^2}$ faible devant la valeur de x_0 ($x \neq x_0$) .

$$K = - \frac{\partial C}{\partial y} \bigg|_{y=0} = (1/C_0 b l) \int_{x_0}^{x_0+l} \left[\frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \right] (A/12D)^{1/3} \cdot \frac{dx}{x^{1/2} \left[1 - \left(\frac{x_0}{x} \right)^{3/4} \right]^{1/3}}$$

Posant $x - x_0 = X$, l'expression $x^{1/2} \left[1 - \left(\frac{x_0}{x} \right)^{3/4} \right]^{1/3}$ devient :

$$x^{\frac{1}{2}} \left[1 - \left(\frac{x_0 + X}{x_0} \right)^{3/4} \right]^{1/3} \approx x_0^{\frac{1}{2}} \left(3/4 \cdot \frac{X}{x_0} \right)^{1/3}$$

Par suite, $K \approx (1/C_0 b_1) \int_0^1 \left[b C_0 / \Gamma(4/3) \right] (AD^2/12)^{1/3} \frac{dx}{x_0^{\frac{1}{2}} (3/4 \cdot \frac{X}{x_0})^{1/3}}$

$$\text{III-14} \quad K = \frac{3}{2 \Gamma(4/3)} \left(\frac{0,332 D^2}{9(x_0 v)^{\frac{1}{2}} 1} \right)^{1/3} \sqrt{U_f}$$

Le terme $S = \frac{0,332 U_f^{3/2}}{(v x_0)^{1/2}}$ n'est autre que le gradient normal de la

composante longitudinale de vitesse au niveau de l'électrode, que nous avons supposé constant. Nous retrouvons ainsi l'expression du coefficient moyen de transfert à une microélectrode en paroi d'une conduite cylindrique, en régime hydrodynamique turbulent, proposée par Hanratty : [10, 12]

$$\text{III-15} \quad \bar{K} = \frac{3}{2 \Gamma(4/3)} \left(\frac{D^2 S}{9 1} \right)^{1/3}$$

Une étude expérimentale et théorique du transfert entre deux cylindres coaxiaux, à faible vitesse et en absence de couche limite hydrodynamique a conduit COGNET [49] à cette même expression du coefficient de transfert, qui apparaît comme très générale à condition que la diffusion de matière par turbulence soit négligeable, et le gradient normal de la composante longitudinale de vitesse constant.

Dans le bilan de matière (expression III-13) HANRATTY a négligé le terme $V \frac{\partial C}{\partial y}$. L'identité de l'expression qu'il obtient et de celle, limite ($x_0 \gg 1$) à laquelle nous parvenons justifie cette hypothèse. Il est à remarquer que dans le cas du transfert au voisinage d'un point d'arrêt, nous avons montré au contraire que le fait de négliger le terme $U \frac{\partial C}{\partial x}$ n'introduisait pas d'erreur notable sur le calcul du coefficient de transfert. Ces résultats ne sont pas contradictoires ; en effet, si on remarque que le rapport $\frac{\partial C / \partial x}{\partial C / \partial y}$ est du même ordre de grandeur dans les deux configurations, (les expressions de $C(x, y)$ ne diffèrent que par des constantes si $x_0 \gg 1$) une simple comparaison des rapports $\frac{U}{V}$ explique ce résultat.

Il est intéressant de comparer les épaisseurs des couches limites hydro-dynamique et de diffusion.

$$\delta = 1,39 \times \left(\frac{120}{A} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{x}{x_0} \right)^{1/3} \cdot x_0^{1/2} = 1,39 \frac{x_0^{1/2}}{U_f^{1/2}} \left(27,1 D \cdot \frac{x}{x_0} \right)^{1/3}$$

$$\delta = 5,0 \frac{v^{1/2} x_0^{1/2}}{U_f^{1/2}} ; \frac{\delta(x)}{\delta_0} = 0,83 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} \times \left(\frac{x}{x_0} \right)^{1/3}$$

Dans nos conditions expérimentales ($\theta = 23,1^\circ \text{ C}$), $\delta(x)$ varie de 0 à 0,03 δ_0 . Ce résultat justifie nos hypothèses de calcul, d'une part, et le caractère moléculaire de la diffusion de matière, d'autre part.

En effet :

$$D_t = \sqrt{v_0^2} L \times a^2 \frac{y^4}{\delta_0^4} = [D_t]_{\text{ext}} a^2 \frac{y^4}{\delta_0^4}, \text{ où } [D_t]_{\text{ext}}$$

est le coefficient de diffusion par turbulence à la frontière de la couche limite hydrodynamique, soit celui dans l'écoulement libre au voisinage de l'axe de la conduite. MALENGE [50] a déterminé expérimentalement les valeurs de $[D_t]_{\text{ext}}$:

$$[D_t]_{\text{ext}} = 10,9 \cdot 10^{-3} v \text{ Re } \sqrt{\lambda} \quad (\lambda \text{ coefficient de perte de}$$

charge).

Pour un nombre de Reynolds $\text{Re} = 6 \cdot 10^4$, $[D_t]_{\text{ext}}$ est voisin de $1 \text{ cm}^2/\text{s}$. La relation III-12 donne $\frac{33,2}{16} \left(\frac{v}{x_0} \right)^{1/2} = 0,166$. Par suite, à la frontière de la couche limite de diffusion $0 \leq D_t \leq 2,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ $0 \leq \frac{D_t}{\delta} \leq 3 \cdot 10^{-3}$. La diffusion par turbulence est bien négligeable.

Aux vitesses élevées, la couche limite hydrodynamique qui se développe sur la sonde peut-être turbulente au niveau de l'électrode. Pour une plaque plane, ce phénomène se produit si $\text{Re}_{x_0} = \frac{U_f x_0}{v} > 10^5$. Dans notre cas ce changement de structure de la couche limite, qui coïncide naturellement avec le changement de loi de transfert visible sur les figures n° III-8 et III-9, est facilité par l'existence du point d'arrêt à l'écoulement.

Reprenant les hypothèses de LEVICH et LANDAU relatives à la sous-couche statistiquement laminaire, et considérant que la diffusion de matière est purement moléculaire (la couche limite de diffusion, naissante est très mince. Nous pouvons calculer le coefficient moyen de transfert à l'aide de l'expression III-15 où :

III.3.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Conclusion

Sur le tableau III-10, nous avons fait la synthèse des lois expérimentales et théoriques de transfert pour les différentes configurations géométriques.

TABLEAU III-10

Electrode	x_0	l	Régime externe laminaire Résultats expérimentaux	Régime externe turbulent	Lois théoriques
n° 1 Frontale Type A	-	-	$K-K'_0 = 1,025.10^{-3}\sqrt{U_c}$	$\bar{K} = 1,09.10^{-3}\sqrt{U_c}$	-
n° 2	-	-	$K-K'_0 = 0,982.10^{-3}\sqrt{U_c}$	-	-
Frontale Type B ($U_\infty = U_c$)	-	-	$K-K'_0 = 1,64.10^{-3}\sqrt{U_c}$	$\bar{K} = 1,70.10^{-3}\sqrt{U_c}$	$\bar{K} = 1,75.10^{-3}\sqrt{U_c}$
n° 1 Tangentiel- le. Type C	1,08 cm	0,078 cm	-	$\bar{K} = 1,075.10^{-3}\sqrt{U_c}$	$\bar{K} = 1,094.10^{-3}\sqrt{U_c}$
n° 2	1,50 cm	0,089 cm	$K-K'_0 = 0,87.10^{-3}\sqrt{U_c} = 0,85.10^{-3}\sqrt{U_f}$	$\bar{K} = 0,945.10^{-3}\sqrt{U_c}$ $\bar{U}_f = \bar{U}_c \cdot 1,01$	$\bar{K} = 0,990.10^{-3}\sqrt{U_c}$
Tangentiel- le. Type D	1,50 cm	0,080 cm	$K-K'_0 = 1,051.10^{-3}\sqrt{U_c} = 1,03.10^{-3}\sqrt{U_f}$	$\bar{K} = 0,945.10^{-3}\sqrt{U_c}$ $\bar{U}_f = \bar{U}_c \cdot 1,01$	$\bar{K} = 1,028.10^{-3}\sqrt{U_c}$
	1,50 cm	0,080 cm		couche limite turbulente $\bar{K} = 0,635 \bar{U}_c^{0,603}$ $\bar{U}_f = \bar{U}_c \cdot 1,01$	$\bar{K} = 0,760 \bar{U}_c^{0,6}$

a) En régime externe turbulent, l'accord est bon :

- Pour l'électrode frontale type B, la loi théorique excède légèrement (+2,9%) les valeurs expérimentales. Cet écart s'explique par le fait que nous avons négligé l'épaississement des couches limites à partir du point d'arrêt. Notre modèle diffusionnel apparaît donc comme une bonne approximation.

- Pour les électrodes frontales type A, il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique du champ des vitesses. Mais nous pouvons faire une comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus par SOGIN et PROVIDENCE [44] dans des conditions géométriques analogues aux nôtres. Transposées dans nos conditions expérimentales (solution de ferricyanure de potassium à 23,1° C, $D_d = D_j = 0,5$ cm), leurs relations prennent les formes :

$$\begin{aligned} K &= 1,28 \cdot 10^{-3} \sqrt{U_{\infty}} \quad \text{pour le disque isolé} \\ K &= 10^{-3} \sqrt{U_{\infty}} \quad \text{pour le disque encastré.} \end{aligned}$$

Ces deux expressions encadrent notre équation empirique : $K = 1,10 \cdot 10^{-3} \sqrt{U_c}$. Il faut toutefois remarquer que dans le cas d'un disque isolé, des effets de bord doivent provoquer un accroissement du transfert.

- Pour les électrodes tangentielles, tant que la couche limite hydrodynamique reste statistiquement laminaire, nous avons presque coïncidence des lois théoriques et expérimentales, sauf pour une expérience. Le modèle de plaque plane adapté décrit donc les sondes tangentielles de façon satisfaisante. En particulier, l'existence du point d'arrêt à l'écoulement ne semble pas provoquer un épaississement notable de la couche limite hydrodynamique; Il n'en est plus de même lorsque celle-ci devient turbulente au niveau de l'électrode. La présence du point d'arrêt accroît vraisemblablement son épaisseur, ce qui explique que la relation III-18 surestime le transfert. (expérimentalement $\bar{K} \approx 0,635 \sqrt{U_c}^{0,603}$). Toutefois, le modèle de transfert ne peut être mis en question et la relation III-18 est cohérente avec les résultats de HANRATTY [10] et FRIEDLANDER [51] .

b) Par contre, les équations III-10 et III-14 ne mettent en évidence ni l'existence du terme résiduel de transfert qui apparaît expérimentalement en régime externe laminaire, ni la diminution de pente qui est sensible.

Le fait de négliger le terme de diffusion parallèle à la surface de l'électrode et le choix des conditions aux limites sur C dans le plan de cette électrode revient à supposer un champ de diffusion bidimensionnel (x,y) pour lequel il n'existe pas de régime de transfert établi non nul. Notre étude théorique élimine donc a priori l'existence d'un terme de conduction (et de convection naturelle), dont il faut tenir compte d'autre part. L'examen des résultats expérimentaux conduit à ajouter ce terme $K'_0 = K_0 + K'$, ce qui se justifie de la façon suivante :

Lorsque la vitesse de l'écoulement croît depuis la valeur zéro, celui-ci restant laminaire donc stable, il y a évolution du champ des concentrations qui existe en milieu immobile (fig. I-4) par déformation et tassement progressif des ellipses équiconcentration. Le gradient normal de concentration au voisinage de l'électrode croît et avec lui le flux de matière. Mais il s'agit d'un transfert par diffusion modifié, la concentration en chaque point apparaissant comme la somme $C = C_{\text{conduction}} + C_{\text{naturelle}} + C_{\text{forcée}}$ des contributions des trois modes de transfert. Au voisinage immédiat de l'électrode, le transfert se fait essentiellement par diffusion et on peut imaginer que l'effet de la convection (naturelle et forcée) est finalement de modifier l'épaisseur de la zone où existe un gradient de concentration.

Lorsque le régime externe devient turbulent le gradient de vitesse à la paroi change constamment comme l'ont observé POPOVITCH et HUMMEL [48], corrélativement, le champ des concentrations est modifié à chaque instant. Même si la couche limite de diffusion ne peut être balayée par un tourbillon, en raison de sa finesse, les "équiconcentration" sont désorganisées. On ne peut donc plus imaginer qu'un régime de convection naturelle s'établisse. On ne peut non plus parler d'un champ de diffusion modifié, d'autant moins que les perturbations affectent considérablement le champ des concentrations à la périphérie de l'électrode et ne peuvent qu'atténuer fortement la nature tridimensionnelle de la diffusion.

L'apparition d'instabilités externes est donc une limite à l'existence de convection naturelle, et doit coïncider avec la disparition progressive du terme de conduction. Si nous n'avons pu vérifier directement cette conclusion, l'ensemble des résultats expérimentaux en apporte une confirmation indirecte suffisante, et l'ensemble des hypothèses relatives au

transfert par conduction et convection naturelle apparaissent comme justifiées.

La diminution de pente des droites $K \propto \sqrt{U_f}$ en régime externe laminaire est plus difficile à interpréter. Une atténuation progressive de la convection naturelle expliquerait ce fait, mais les relations expérimentales marquées d'une astérisque sur le tableau III-10 semblent exclure cette hypothèse. En effet, dans le premier cas (sonde type A) la valeur extrapolée de K'_0 est pratiquement égale à K_0 : on ne devrait pas observer de variation de pente, dans le second (sonde type D), on observe un léger accroissement de pente alors qu'un terme de convection naturelle K' non nul existe par extrapolation. Toutefois, il faut remarquer que dans ces deux cas, les conditions géométriques peuvent conduire à une altération des résultats expérimentaux en régime externe laminaire.

-oo0oo-

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA METHODE A LA DETERMINATION DU PROFIL DES VITESSES DANS LA CONDUITE

Afin de mieux définir le caractère local de nos mesures de transfert, et de vérifier la valeur des sondes pour l'étude d'un champ de vitesses moyennes donné, nous avons déplacé ces sondes dans un plan de section droite de la conduite où le régime d'écoulement était laminaire établi. Le profil des vitesses y est donné par la relation I-15 :

$$\frac{U(r)}{U_c} = 1 - \frac{r^2}{R^2}$$

Nous avons établi la relation générale, en régime externe laminaire (chapitre III) :

$$K - K'_0 = a \cdot U \quad \text{soit} \quad U = \frac{K - K'_0}{a}$$

D'où la relation, qui doit décrire le profil de transfert :

$$\text{IV-1} \quad \frac{(K(r) - K'_0)^2}{(K_c - K'_0)^2} = 1 - \frac{r^2}{R^2}$$

C'est l'équation d'un cercle de rayon unité. Nous utiliserons cette représentation géométrique, qui est d'une grande commodité graphique.

IV-1 - Résultats expérimentaux

L'essentiel de ces résultats est présenté sur les figures n° IV-1-2-3-4, sous la forme :

$$\frac{K(r') - K'_0}{K_c - K'_0} = f\left(\frac{r'}{R}\right) \quad \text{où } r' \text{ est la distance de l'axe de}$$

la sonde à celui de la conduite (Pour les sondes tangentielles, $r' \neq r$). Ils concernent les différents dispositifs géométriques décrits, et les sondes ont été déplacées parallèlement à elles-mêmes tantôt dans le plan méridien horizontal, tantôt dans le plan méridien vertical. Dans certains cas où l'expérimentation était prolongée, une évolution lente de vitesse modifiait la valeur de K_c . Nous avons supposé une évolution linéaire en fonction du temps pour effectuer les corrections nécessaires.

IV.1.1. Régime externe laminaire

a) Déplacements horizontaux :

- Pour une sonde frontale type B, on retrouve la répartition circulaire théorique avec une excellente précision (fig. n° IV-1). Il est remarquable que les mesures restent conformes au profil idéal même lorsque la sonde arrive au contact de la paroi de la conduite ($\frac{r'}{R} = \pm 0,90$). Le centre de l'électrode est alors situé à 2,5 mm de celle-ci. Nous n'avons bien entendu pas pu étendre ces mesures au voisinage immédiat de la paroi. (Nos mesures concernent exclusivement la zone appelée coeur de l'écoulement).

Nous avons ajouté pour comparaison des mesures effectuées à l'aide d'un film chaud (Disa type 55 A 81). La tension V d'équilibre du pont est reliée à la vitesse locale par la relation :

$$V^2 = V_o^2 + Cte \times \sqrt{U}$$

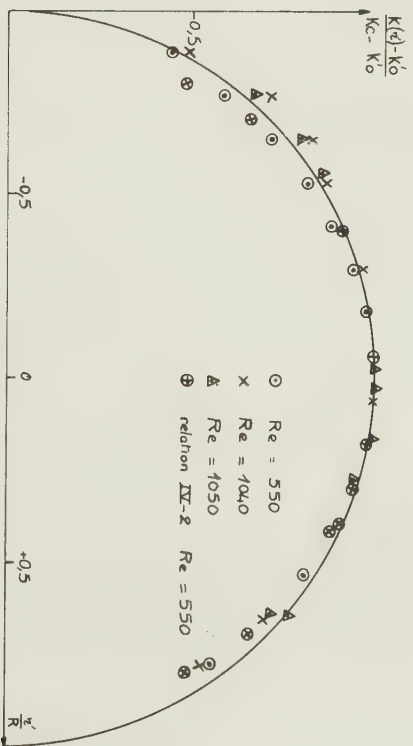
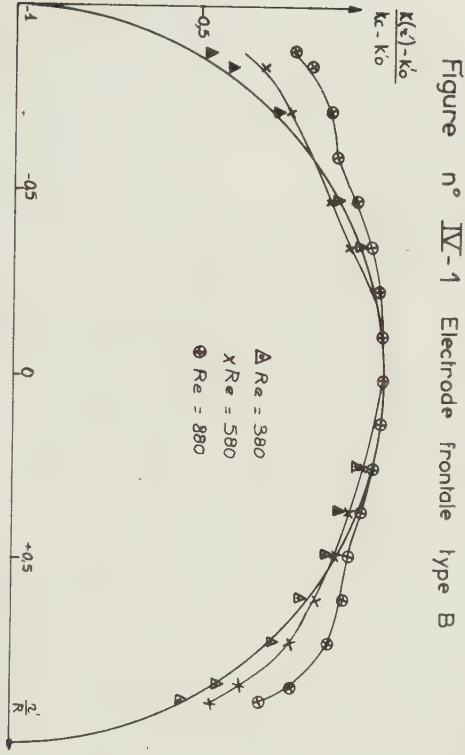
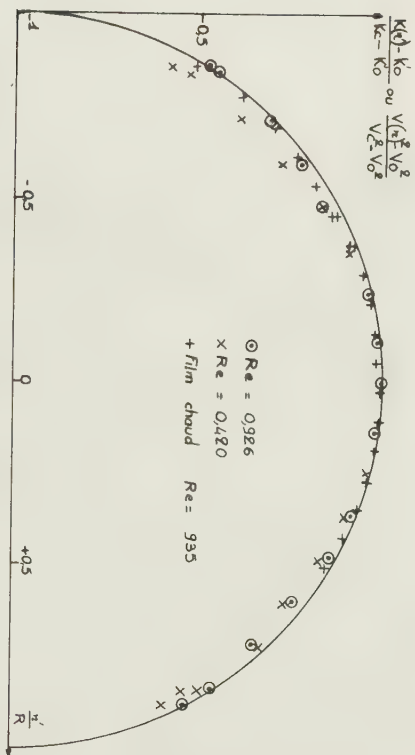
D'où on tire l'expression :

$$\frac{(V(r)^2 - V_o^2)^2}{(V_c^2 - V_o^2)^2} = \frac{U(r)}{U_c} = 1 - \frac{r^2}{R^2} \quad \text{identique à}$$

l'expression IV-1.

Les tensions d'équilibre ont été mesurées à l'aide du Voltmètre numérique Solartron. Il faut noter qu'à vitesse constante, la tension baisse de façon sensible au cours du temps, bien que la température de l'eau déminéralisée utilisée pour ces mesures soit constante à 0,1° C près. Ce phénomène est dû à un encrassement progressif du film et nous avons supposé une évolution linéaire de la quantité :

$$V_c^2 - V_o^2 \quad \text{au cours du temps pour effectuer les}$$





corrections nécessaires. L'accord des deux types de mesures est excellent.

- Pour une sonde frontale type A on ne retrouve cette répartition circulaire qu'aux très faibles nombres de Reynolds. L'existence d'un disque plan normal à l'écoulement rend sensible la proximité de la paroi. Un écoulement de retour accroît le transfert de façon d'autant plus marquée que la vitesse de l'écoulement principal est plus élevée (fig.n°IV-2) Remarquons toutefois que cet effet perturbateur attaché à la taille de la sonde n'atteint jamais l'axe de la conduite. La relation de transfert $K = f(U_c)$ peut donc y être considérée comme indépendante de U_c .

- Les résultats relatifs aux sondes tangentielles vont nous permettre de préciser le problème de localisation des mesures de vitesse évoqué au chapitre précédent. En effet, pour une sonde type D, l'électrode se déplace dans son plan et on doit obtenir une vitesse donc un transfert maximal dans le plan méridien vertical. C'est ce qu'on observe figure n° IV-3. L'atténuation excessive du transfert à l'approche de la paroi s'explique si on tient compte de l'épaississement de la couche limite hydrodynamique sur la sonde en vitesses décroissantes :

dans l'expression $U(r) = U_c \left[1 - \frac{r^2}{R^2} \right]$, $r^2 \neq [x_1 + \delta_o(U_r)]^2 + r_1^2$

Dans le plan méridien $U_o = U_c \frac{1 - [\delta_o(U_c) + r_1]^2}{R^2}$

$$\text{Soit : } \frac{U}{U_o} = \frac{1 - \frac{r^2 + [\delta_o(U_r) + r_1]^2}{R^2}}{1 - \frac{[\delta_o(U_c) + r_1]^2}{R^2}}$$

Nous avons représenté par des croix cerclées quelques valeurs tirées de la relation IV-2. Elles sont en bon accord avec l'expérience. Toutefois, au voisinage immédiat de la paroi les valeurs expérimentales de transfert s'écartent de la relation IV-1 par excès. En effet, l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique est alors supérieure à la distance qui sépare l'électrode de la paroi.

Pour vérifier directement notre hypothèse, nous avons utilisé une sonde type C. L'électrode, perpendiculaire au méridien horizontal, l'admet comme plan de symétrie quelle que soit sa position. Le déplacement du maximum de transfert doit donc nous permettre de déterminer

le point réel où la vitesse est mesurée.

Sur la figure n° IV-4, on constate effectivement une translation du maximum, mais elle est difficile à évaluer car, $K(r')$ varie peu au voisinage de ce maximum et le profil ne présente plus d'axe de symétrie. Pour l'expérience faite à $Re = 372$ la translation expérimentale est voisine de 2,5 mm à 3,5 mm alors que la valeur théorique de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique de la plaque plane idéale est

$$\delta_o(1,51) = 50 \sqrt{\frac{1,013 \times 1,5 \cdot 10^{-2}}{1,51}} = 5,0 \text{ mm}$$

Les expériences aux plus faibles nombres de Reynolds ne permettent aucune conclusion. En effet δ_o devient considérable et l'influence du gradient radial de vitesse $\frac{du}{dr}$ est alors importante. Cette influence qui croît lorsqu'on s'éloigne de l'axe de la conduite et celle, dissymétrique, de la paroi sur l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique expliquent les écarts considérables entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées à partir de la relation :

$$\frac{(K(r') - K_o')^2}{(K_c - K_o')^2} = \frac{1 - [r' + \delta_o(u_r)]^2 / R^2}{1 - [\delta_o(u_c)]^2 / R^2}$$

A l'examen de ces résultats, nous pouvons conclure que les sondes tangentielles sont sensibles à la vitesse U_f de l'écoulement à la frontière de la couche limite hydrodynamique qui se développe à partir du point d'arrêt présenté par la sonde, et dont l'épaisseur est voisine de celle d'une plaque plane idéale. Ce type de sonde ne paraît toutefois utilisable que loin de toute paroi et dans un champ de vitesse à faible gradient transversal.

b) En déplaçant les sondes dans le plan méridien vertical, nous avons constaté une dissymétrie marquée des profils, limitée au voisinage de ce plan. Elle est indépendante de la longueur de la conduite en aval de la cellule de mesure, mais semble provoquée par la structure géométrique de la cellule elle-même.

IV.1.2. Régime externe turbulent

Lorsque l'écoulement dans la conduite est turbulent, le profil ne présente aucune dissymétrie dans le plan méridien vertical.

Sur la figure n° IV-5, on voit que la répartition des vitesses déterminée avec une sonde type B au nombre de Reynolds $Re = 20700$ est identique à celle obtenue par NIKURADSE avec une sonde de Pitot ($Re = 23.000$) [19]. Avec une sonde type A, on retrouve naturellement l'effet perturbateur près de la paroi, mais beaucoup moins important qu'en régime externe laminaire.

Ces résultats permettent d'affirmer que, l'existence de fluctuations de vitesse (donc de transfert) considérables en dehors de l'axe de la conduite est sans effet sur le coefficient moyen de transfert.

D'autres études expérimentales [52] concernant la convection thermique d'un cylindre placé transversalement à un écoulement d'air à grande vitesse ($1,2 \cdot 10^5 < \frac{U_{\infty} D_{\text{cylindre}}}{\nu} < 2,9 \cdot 10^5$) conduisent à un résultat différent. Il a été constaté qu'en présence de turbulence externe de faible intensité ($0,5 \cdot 10^{-2} < \frac{\sqrt{u^2}}{U_{\infty}} < 2,7 \cdot 10^{-2}$), un léger accroissement de l'intensité de turbulence provoque une augmentation considérable du transfert pouvant atteindre, au voisinage du point d'arrêt jusqu'à 80 % de sa valeur en absence de turbulence ($Re = 2,2 \cdot 10^5$; $\frac{\sqrt{u^2}}{U_{\infty}} < 2,7 \cdot 10^{-2}$),

Une explication théorique de ce phénomène a été avancée [53][54]. L'existence du gradient de pression $\frac{\partial p}{\partial x}$ le long du cylindre (x est l'abscisse curviligne) favoriserait une amplification de certaines perturbations qui conduirait à une modification des couches limites hydrodynamique et thermique.

Il faut toutefois remarquer que les études expérimentales concernant des cylindres de grande taille ($D = 10,7$ cm) et une turbulence de faible intensité. Dans notre cas, au contraire, la surface d'échange de quantité de mouvement est faible et la turbulence a une intensité relative toujours supérieure à 3,5 %. Une étude analogue est en cours au laboratoire, en écoulement d'air pulsé :

$$(U = U_0 (1 + \sqrt{2} \tau \sin 2 \pi f t)) ; \tau \approx 2,8\% ; f = 20 \text{ et } 50 \text{ Hertz ;}$$

$D_{\text{cylindre}} = 4,5$ cm) [55] . Les premiers résultats obtenus ne laissent voir aucun accroissement du transfert thermique au voisinage du point d'arrêt en présence de pulsations.

Il est très probable que les couches limites soient beaucoup plus stables lorsque les échelles des perturbations sont d'un ordre de grandeur supérieur ou égal à la dimension caractéristique de la surface d'échange.

ETUDE DES FLUCTUATIONS DE TRANSFERT EN REGIME EXTERNE TURBULENT

Nous avons signalé au chapitre III que le transfert de matière au micro-électrodes était sensible aux fluctuations de vitesse de l'écoulement externe. L'image du champ local des vitesses qu'apportent ainsi les sondes est naturellement d'autant plus fidèle que leurs dimensions sont plus faibles. A la limite, une cathode de grande taille, comme celle utilisée par LIN et ses collaborateurs ne permet plus de déceler de fluctuations de transfert car elle effectue une moyenne spatiale. On peut espérer reproduire un échantillonnage tourbillonnaire jusqu'à une certaine échelle au-dessus de laquelle l'effet de moyenne atténue la sensibilité de l'électrode jusqu'à la rendre nulle.

Il est en outre prévisible que la réponse de l'électrode n'est pas instantanée. Un effet capacitif de la couche limite de diffusion doit conduire à un déphasage entre les fluctuations de vitesse et celles de transfert, et même à une atténuation de la réponse en fréquences croissantes.

Une étude théorique préalable de ces phénomènes s'impose donc.

V.1. Etude théorique des fluctuations de transfert

Nous allons reprendre les formes simplifiées du bilan de matière utilisées au chapitre III. Toutefois, nous devons ajouter deux hypothèses simplificatrices complémentaires.

- 1) Les échelles de turbulence externe sont suffisamment grandes pour que l'écoulement puisse être considéré comme uniforme sur la surface de l'électrode.
- 2) les intensités relatives de turbulence externe sont faibles.

V.I.1. Electrode frontale type B

Nous conservons le système de coordonnées curvilignes adopté au chapitre III, mais à chaque instant, l'axe Ox' est parallèle au vecteur $(\bar{U}_\infty + u_\infty) i + v_\infty j$ (où i est la direction de l'axe de la sonde, $j \perp i$). La vitesse de l'écoulement libre est alors :

$$U'_\infty = \sqrt{(\bar{U}_\infty + u_\infty)^2 + v_\infty^2} = \bar{U}_\infty \left(1 + 2 \frac{u_\infty}{\bar{U}_\infty} + \frac{u_\infty^2}{\bar{U}_\infty^2} + \frac{v_\infty^2}{\bar{U}_\infty^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \bar{U}_\infty + u_\infty$$

(Nous n'avons pas à considérer la composante azimuthale de vitesse)

Par suite, supposant que l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique conserve l'épaisseur constante correspondant à la vitesse $\bar{U}'_\infty = \bar{U}_\infty$,

il vient :

$$V' = - \frac{2,412 \sqrt{\bar{U}_\infty}}{R^{3/2} \nu^{1/2}} \times (\bar{U}_\infty + u_\infty) y^2 = - B (\bar{U}_\infty + u_\infty) y^2$$

Nous supposons que le champ des concentrations est monodimensionnel :

$C=C(y)$, ce qui, nous l'avons vu, constitue une bonne approximation lorsque l'écoulement externe est turbulent.

Le bilan de matière s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - B (\bar{U}_\infty + u_\infty) y^2 \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad V-1$$

$$\text{avec les conditions limites } \begin{matrix} y=0 & C=0 \\ y \rightarrow \infty & C \rightarrow C_0 \end{matrix} \quad V-2$$

Posant $C = \bar{C} + c$ dans V-1, il vient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - B \bar{U}_\infty y^2 \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} - B \bar{U}_\infty y^2 \frac{\partial c}{\partial y} - B u_\infty y^2 \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} - B u_\infty y^2 \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad V-3$$

Nous négligeons le terme du second ordre $- B u_\infty y^2 \frac{\partial c}{\partial y}$. La moyenne au cours du temps de l'expression V-3:

$$- B \bar{U}_\infty y^2 \frac{d \bar{C}}{dy} = D \frac{d^2 \bar{C}}{dy^2} \quad \text{avec les conditions aux limites V-2}$$

$$\text{donne le profil : } \bar{C}(y) = \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \int_0^{\left(\frac{B \bar{U}_\infty}{3D}\right)^{1/3} y} e^{-t^3} dt \quad \text{et le coefficient}$$

$$\text{moyen de transfert : } \bar{K} = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{B \bar{U}_\infty}{3D} \right)^{1/3} \quad V-4$$

La valeur fluctuante de la concentration est donnée par l'équation :

$$V-5 \quad \frac{\partial c}{\partial t} - B\bar{U}_{\infty} y^2 \frac{\partial c}{\partial y} - B\bar{U}_{\infty} y^2 \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad \text{où } \bar{c} \text{ est donnée par V-4}$$

$$\text{avec les conditions aux limites } \begin{matrix} y=0 & c=0 \\ y \rightarrow \infty & c=0 \end{matrix} \quad V-6$$

Nous supposons que la composante fluctuante de vitesse est une somme infinie d'oscillations harmoniques : $u_{\infty} = \int_0^{\infty} \hat{u}_{\infty}(n) e^{i2\pi n t} dn$, $\hat{u}_{\infty}(n)$ réel.

L'équation V-5 permet de considérer la couche de diffusion comme un élément linéaire qui transforme les fluctuations de vitesse en fluctuation de concentration : $c = \int_0^{\infty} \hat{c}(n) e^{i2\pi n t}$, $\hat{c}(n)$ réel ou complexe.

Reportant les valeurs de u_{∞} et c dans V-5 il vient, pour chaque fréquence:

$$V-7 \quad i2\pi n \hat{c} - B\bar{U}_{\infty} y^2 \frac{d\hat{c}}{dy} - B\bar{U}_{\infty} \frac{d\bar{c}}{dy} = 0 \quad \frac{d^2 \hat{c}}{dy^2}$$

Expérimentalement, on a constaté [12] que les fluctuations de transfert intéressantes (donc celles de concentration) sont de faibles fréquences. Il est ainsi possible d'exprimer les parties réelle et imaginaire de $\hat{c}$ (en fait $\hat{c}(n)$) sous forme de séries :

$$\hat{c}_R = \hat{c}_{R0} + 2\pi n \hat{c}_{R1} + 4\pi^2 n^2 \hat{c}_{R2} + \dots$$

$$\hat{c}_I = \hat{c}_{I0} + 2\pi n \hat{c}_{I1} + 4\pi^2 n^2 \hat{c}_{I2} + \dots$$

Reportant ces valeurs dans l'équation V-7 et identifiant terme à terme, il vient :

1) Termes indépendants de n :

$$-B\bar{U}_{\infty} y^2 \frac{d\hat{c}_{R0}}{dy} - B\bar{U}_{\infty} \frac{d\bar{c}}{dy} = 0 \quad \frac{d^2 \hat{c}_{R0}}{dy^2}$$

avec les conditions aux limites V-6

$$-B\bar{U}_{\infty} y^2 \frac{d\hat{c}_{I0}}{dy} = 0 \quad \frac{d^2 \hat{c}_{I0}}{dy^2}$$

L'utilisation de la variable réduite $\eta = \left(\frac{B\bar{U}_{\infty}}{3D}\right)^{1/3} \cdot y$ conduit aux équations :

$$\frac{d^2 \hat{c}_{R0}}{d\eta^2} + 3\eta^2 \frac{d\hat{c}_{R0}}{d\eta} + 3 \frac{\bar{U}_{\infty}}{\bar{U}_{\infty}} \eta^2 \frac{c_0}{\Gamma(4/3)} e^{-\eta^3} = 0$$

$$\frac{d^2 \hat{c}_{I0}}{d\eta^2} + 3\eta^2 \frac{d\hat{c}_{I0}}{d\eta} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{e}_{Ro}}{d\eta^2} &= -e^{-\eta^3} \int_0^\eta \frac{\hat{e}_\infty}{\Gamma(4/3)} \cdot \frac{C_0}{U_\infty} \cdot t^2 dt = -\frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \eta^3 e^{-\eta^3} + Cte_1 e^{-\eta^3} \\ &= +\frac{1}{3} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \eta \frac{de^{-\eta^3}}{d\eta} + Cte_1 e^{-\eta^3} \end{aligned}$$

Intégrant par parties il vient : $\hat{e}_{Ro} = \frac{1}{3} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \eta e^{-\eta^3} -$

$$\frac{1}{3} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \int_0^\eta e^{-t^3} dt + Cte_1 \int_0^\eta e^{-t^3} dt + Cte_2$$

Les conditions aux limites V-6 imposent : $Cte_2 = 0$ ($\hat{e}_{Ro} = 0$ pour $\eta = 0$)
 $Cte_1 = \frac{1}{3} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty}$ ($\hat{e}_{Ro} \rightarrow 0$ pour $\eta \rightarrow \infty$).

Par suite : $\hat{e}_{Ro} = \frac{1}{3} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \eta e^{-\eta^3}$ et $\hat{k}_{Ro} = \frac{0}{C_0} \left(\frac{dc}{d\eta} \times \frac{d\eta}{dy} \right)_{y=0} =$
 $\frac{1}{3 \Gamma(4/3)} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \left(\frac{B U_\infty}{3D} \right)^{1/3}$; $\hat{k}_{Ro} = \frac{1}{3} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty}$

$\hat{e}_{Io} = Cte_1 + Cte_2 \int_0^\eta e^{-\eta^3} d\eta$. Les conditions aux limites V-6 imposent

$Cte_1 = Cte_2 = 0$ soit $\hat{e}_{Io} = 0$. Tous les coefficients des termes pairs de $\hat{e}_I$ et des termes impairs de $\hat{e}_R$, qui doivent satisfaire l'équation :

$$\frac{d^2}{d\eta^2} + 3 \eta^2 \frac{d}{d\eta} = 0 \text{ avec les conditions aux limites V-6 sont également nuls.}$$

2) Terme en n :

$\hat{e}_{Ro} - B U_\infty y^2 \frac{d\hat{e}_{I1}}{dy} = 0 \frac{d^2 \hat{e}_{I1}}{dy^2}$ avec les conditions aux limites V-6

soit : $\frac{d^2 \hat{e}_{I1}}{d\eta^2} + 3 \eta^2 \frac{d\hat{e}_{I1}}{d\eta} - \frac{1}{3} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \eta e^{-\eta^3} \cdot \left(\frac{3}{B U_\infty \sqrt{D}} \right)^{2/3} = 0$

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{e}_{I1}}{d\eta} &= e^{-\eta^3} \int_0^\eta \frac{1}{3} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{3}{B U_\infty \sqrt{D}} \right)^{2/3} t dt = \frac{1}{6} \frac{\hat{e}_\infty}{U_\infty} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{3}{B U_\infty \sqrt{D}} \right)^{2/3} \eta^2 e^{-\eta^3} \\ &+ Cte_1 e^{-\eta^3} . \end{aligned}$$

$$\hat{e}_{I1} = -\frac{1}{18} \frac{0_{\infty}}{\bar{U}_{\infty}} \frac{1}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{3}{B\bar{U}_{\infty}\sqrt{D}}\right)^{2/3} e^{-\eta^3} + Cte_1 \int_0^{\eta} e^{-t^3} dt + Cte_2$$

Les conditions aux limites imposent : $Cte_2 = \frac{1}{18} \frac{0_{\infty}}{\bar{U}_{\infty}} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{3}{B\bar{U}_{\infty}\sqrt{D}}\right)^{2/3}$;

$$Cte_1 = -\frac{Cte_2}{\Gamma(4/3)} . \text{ Par suite :}$$

$$\hat{e}_{I1} = \frac{1}{18} \frac{0_{\infty}}{\bar{U}_{\infty}} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{3}{B\bar{U}_{\infty}\sqrt{D}}\right)^{2/3} \left[1 - e^{-\eta^3} - \frac{1}{\Gamma(4/3)} \int_0^{\eta} e^{-t^3} dt \right]$$

$$\frac{\hat{K}_{I1}}{K} = -\frac{1}{18} \frac{0_{\infty}}{\bar{U}_{\infty}} \frac{1}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{3}{B\bar{U}_{\infty}\sqrt{D}}\right)^{2/3} = -\frac{1}{18 \Gamma(4/3)} \left(\frac{3^{1/2} R^{3/2}}{2,412 \sqrt{D}}\right)^{2/3} \frac{0_{\infty}}{\bar{U}_{\infty}^2}$$

3) Terme en n^2 :

$$-e_{I1} - B\bar{U}_{\infty}^2 \frac{d^2 e_{R2}}{dy^2} = 0 \frac{d^2 e_{R2}}{dy^2} \text{ avec les conditions aux limites V-6}$$

$$\text{Soit : } \frac{d^2 e_{R2}}{d\eta^2} + 3 \eta^2 \frac{d e_{R2}}{d\eta} + \frac{1}{18} \frac{0_{\infty}}{\bar{U}_{\infty}} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{3}{B\bar{U}_{\infty}\sqrt{D}}\right)^{4/3} \left[1 - e^{-\eta^3} - \frac{1}{\Gamma(4/3)} \int_0^{\eta} e^{-t^3} dt \right]$$

$$\text{Posant } b = \frac{1}{18} \frac{0_{\infty}}{\bar{U}_{\infty}} \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{3}{B\bar{U}_{\infty}\sqrt{D}}\right)^{4/3} \text{ il vient :}$$

$$\frac{d^2 e_{R2}}{d\eta} = -b e^{-\eta^3} \int_0^{\eta} e^{t^3} dt + b \eta e^{-\eta^3} + \frac{b e^{-\eta^3}}{\Gamma(4/3)} \int_0^{\eta} (e^{t'^3} \int_0^{t'} e^{-t^3} dt) dt' + Cte_1 e^{-\eta^3}$$

$$e_{R2} = -b \int_0^{\eta} (e^{-t'^3} \int_0^{t'} e^{t^3} dt) dt' + b \int_0^{\eta} t e^{-t^3} dt +$$

$$\frac{b}{\Gamma(4/3)} \int_0^{\eta} \left[e^{-t''^3} \int_0^{t''} (e^{t'^3} \int_0^{t'} e^{-t^3} dt) dt' \right] dt'' + Cte_1 \int_0^{\eta} e^{-t^3} dt + Cte_2.$$

puisque $e_{R2} = 0$ pour $\eta = 0$, $Cte_2 = 0$.

On ne peut pas obtenir une solution formelle de cette intégrale.

$$= \frac{\Gamma(4/3)}{C_0} \left(\frac{d e_{R2}}{d\eta} \right)_{\eta=0} = \frac{Cte_1 \cdot \Gamma(4/3)}{C_0}$$

Or, puisque $\epsilon_{R2} \rightarrow 0$ lorsque $\eta \rightarrow \infty$ $Cte_1 = \frac{b}{\Gamma(4/3)} \left[+ \int_0^\infty (e^{-t'} t'^3 \int_0^{t'} e^{-t^3} dt) dt' \right.$

$$\left. - \int_0^\infty t e^{-t^3} dt - \frac{1}{\Gamma(4/3)} \int_0^\infty [e^{-t''^3} \int_0^{t''} (e^{-t'} t'^3 \int_0^{t'} e^{-t^3} dt) dt'] dt'' \right]$$

comme $\int_0^\eta e^{-t^3} dt = \Gamma(4/3) - \int_\eta^\infty e^{-t^3} dt$ il vient :

$$Cte_1 = \frac{b}{\Gamma(4/3)} \left[- \int_0^\infty t e^{-t^3} dt + \frac{1}{\Gamma(4/3)} \int_0^\infty e^{-t''^3} \left[\int_0^{t''} (e^{-t'} t'^3 \int_0^{t'} e^{-t^3} dt) dt' \right] dt'' \right]$$

Le calcul des intégrales $\int_0^\infty t e^{-t^3} dt$ et $\int_0^\infty e^{-t''^3} \int_0^{t''} e^{-t'^3} \int_0^{t'} e^{-t^3} dt dt' dt''$

sur ordinateur nous a donné la valeur $Cte_1 = \frac{b}{\Gamma(3/4)} \cdot \left(\frac{0,266}{\Gamma(4/3)} - 0,451 \right) = -0,170b$

$$\frac{\hat{k}_{R2}}{\bar{K}} = - \frac{0,170}{18} \frac{0_\infty}{\bar{U}_\infty} \left(\frac{3}{B \bar{U}_\infty \sqrt{D}} \right)^{4/3}$$

La valeur fluctuante du coefficient de transfert, que nous limiterons au terme en n^2 , est donc :

$$k(n) = (\hat{k}_{R0}(n) + i2\pi n \hat{k}_{I1}(n) + 4\pi^2 n^2 \hat{k}_{R2}(n)) e^{i2\pi n t}.$$

On en déduit : $|\hat{k}(n)|^2 = \hat{k}_{R0}^2(n) [1 + (2\pi n)^2 \left(\frac{\hat{k}_{I1}^2(n)}{\hat{k}_{R0}^2(n)} + 2 \frac{\hat{k}_{R2}(n)}{\hat{k}_{R0}(n)} \right)]$ (limité

au terme en n^2) ; $\frac{|\hat{k}(n)|^2}{\bar{K}^2} = \frac{1}{9} \frac{\hat{u}_\infty^2(n)}{\bar{U}_\infty^2} \left[1 - 0,0217 \left(\frac{3\sqrt[3]{R}^{3/2}}{2,412\sqrt{D}} \right)^{4/3} \left(\frac{2\pi n}{\bar{U}_\infty} \right)^2 \right] ;$

et par suite : $V-8 \frac{\overline{k^2(n)}}{\bar{K}^2} = \frac{1}{9} \frac{\overline{u_\infty^2}}{\bar{U}_\infty^2} \left[1 - 0,0217 \left(\frac{3\sqrt[3]{R}^{3/2}}{2,412\sqrt{D}} \right)^{4/3} \left(\frac{2\pi n}{\bar{U}_\infty} \right)^2 \right].$

Lorsque $n \rightarrow 0$, on obtient la solution "quasi-stationnaire". :

$$\frac{\overline{k^2}}{\overline{K^2}} = \frac{1}{9} \frac{\overline{u_\infty^2}}{\overline{U_\infty^2}}. \text{ La réponse de la sonde est alors parfaite.}$$

En fréquences croissantes, l'effet capacitif de la couche de diffusion conduit bien à une atténuation de la réponse de la sonde qui n'est pas négligeable à cause des valeurs faibles des coefficients de diffusion moléculaire ($D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). En fait, seuls la miniaturisation des sondes (faibles valeurs de R) et le choix de températures élevées (qui permet d'obtenir des valeurs plus faibles de la viscosité de l'eau, et au contraire plus élevées des coefficients de diffusion moléculaire) sont susceptibles d'améliorer la réponse. On voit qu'il est également intéressant d'utiliser, dans la mesure du possible, des vitesses d'écoulement considérables.

Dans nos conditions expérimentales (sonde type B-
 $\theta = 23,1^\circ \text{ C}$).
 V-9 $\frac{\overline{k^2}(n)}{\overline{K^2}} = \frac{1}{9} \frac{\overline{u_\infty^2}(n)}{\overline{U_\infty^2}} \left[1 - 0,213 \left(\frac{2\pi n}{U_\infty} \right)^2 \right]$

Ce résultat illustre l'importance de l'atténuation qui va conduire à un déplacement du spectre de transfert, relativement à celui de turbulence, vers les basses fréquences. En effet (chapitre I, § 3.3) :

$$\text{V-10 } E_k(n) = \overline{k^2}(n) = \frac{\overline{K^2}}{9\overline{U_\infty^2}} E_{u_\infty}(n) \left[1 - 0,213 \left(\frac{2\pi n}{U_\infty} \right)^2 \right] \left(\frac{n(\text{s}^{-1})}{U_\infty(\text{cm.s}^{-1})} \right)$$

Par intégration, on obtient les relations qui existent entre les intensités relatives de transfert et de turbulence externe :

$$\frac{\sqrt{\overline{k^2}}}{\overline{K}} = \frac{1}{\overline{K}} \left(\int_0^\infty \overline{k^2}(n) \, dn \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{\overline{u_\infty^2}}}{\overline{U_\infty}} \left[\int_0^\infty \frac{1}{U_\infty} E_{u_\infty}(n) \left[1 - 0,213 \left(\frac{2\pi n}{U_\infty} \right)^2 \right] \, dn \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{V-11 } \begin{cases} \frac{\sqrt{\overline{k^2}}}{\overline{K}} = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{\overline{u_\infty^2}}}{\overline{U_\infty}} \left[1 - \frac{0,213}{\overline{U_\infty}} \int_0^\infty E_{u_\infty}(n) \cdot \left(\frac{2\pi n}{\overline{U_\infty}} \right)^2 \, dn \right]^{\frac{1}{2}} * \\ \frac{\sqrt{\overline{u_\infty^2}}}{\overline{U_\infty}} = 3 \frac{\sqrt{\overline{k^2}}}{\overline{K}} \left[\frac{1}{\overline{k^2}} \int_0^\infty \frac{E_k(n)}{1 - 0,213 \left(\frac{2\pi n}{\overline{U_\infty}} \right)^2} \, dn \right]^{\frac{1}{2}} \end{cases}$$

* Nous appellerons le rapport $\xi = \frac{\sqrt{\overline{k^2}}}{\overline{K}}$ intensité relative de transfert de matière

(HANRATTY et ses collaborateurs l'ont appelé "mass transfer intensity")

Il est évident que les relations V-11 n'ont de valeur que dans la mesure où la relation V-9 est applicable, c'est à dire où la contribution des fréquences élevées dans les spectres est négligeable.

V.1.2. Electrodes tangentielles

Nous choisissons un système de coordonnées cartésiennes $(\vec{y}, \vec{l}, \vec{m})$ où $\vec{y}$ est la direction normale au plan de l'électrode et $\vec{l}$ celle définie par la relation $\vec{l} = (\bar{U}_f + u_f) \vec{i} + w_f \vec{j}$; $\bar{w}_f = 0$ ($\vec{i}$ est la direction moyenne de l'écoulement, c'est à dire celle de l'axe de la conduite, et $\vec{j}$ est normal à $\vec{i}$ dans le plan de l'électrode). La composante de vitesse suivant la direction $\vec{m}$ perpendiculaire à $\vec{l}$ est donc nulle à chaque instant. L'origine des axes est prise sur le front amont de l'électrode.

La composante de vitesse suivant la direction $\vec{j}$ est $V = \bar{V} + v$. Si on suppose l'épaisseur de la couche limite constante au niveau de l'électrode, $\bar{V} = 0$, et nous avons vu au chapitre III que la composante fluctuante v peut être négligée devant u et w . Dans ces conditions, le bilan de matière prend la forme simplifiée proposée par HANRATTY [10] :

$$V-12 \quad \frac{\partial C}{\partial t} + U_1 \frac{\partial C}{\partial l} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad ; \text{ avec } U_1 = \sqrt{(\bar{U} + u)^2 + w^2}$$

et les conditions aux limites :

$$V-13 \quad \begin{cases} y \rightarrow \infty & C \rightarrow C_0 \\ l > 0 & C = 0 \\ y = 0 & \begin{cases} l < 0 & C = C_0 \\ l = 0 & y > 0 & C = C_0 \end{cases} \end{cases}$$

Si on suppose que l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique conserve l'épaisseur constante correspondant à $\bar{U}_f$ il vient :

$$U_1 = 0,332 \sqrt{\frac{\bar{U}_f}{\nu x_0}} \cdot \sqrt{(\bar{U}_f + u_f)^2 + w_f^2} \neq 0,332 \sqrt{\frac{\bar{U}_f}{\nu x_0}} (\bar{U}_f + u_f) y = B' (\bar{U}_f + u_f) y$$

$$\text{Par suite : } \frac{\partial C}{\partial t} + B' (\bar{U}_f + u_f) y \frac{\partial C}{\partial l} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

Un développement analogue au précédent conduit au profil moyen des concentrations

$$\bar{C}(l, y) = \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \int_0^{(y/l)^{1/3}} (B' \bar{U}_f / 9D)^{1/3} e^{-\eta^3} d\eta, \text{ au coef-}$$

ficient moyen de transfert $\bar{K} = \frac{3}{2\Gamma(4/3)} \left(\frac{D^2 B' \bar{U}_f}{91} \right)^{1/3}$, et à l'équation

$$V-14 \quad i2\pi n \hat{e} + B' \hat{O}_f y \frac{\partial \bar{C}}{\partial l} + B' \bar{U}_f y \frac{\partial \hat{C}}{\partial l} = 0 \quad \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial y^2} \quad (C = \hat{C} e^{i2\pi n t}).$$

avec les conditions aux limites : $y \rightarrow \infty \quad \hat{C} \rightarrow 0$

$$V-15 \quad y = 0 \quad \hat{C} = 0$$

$$l = 0 \quad y > 0 \quad \hat{C} = 0$$

La solution quasi-stationnaire ($n \rightarrow 0$) peut être calculée formellement :

$$B' \hat{O}_f \frac{\partial \bar{C}}{\partial l} + B' \bar{U}_f \frac{\partial \hat{C}_{Ro}}{\partial l} = 0 \quad \frac{\partial^2 \hat{C}_{Ro}}{\partial y^2}. \text{ l'utilisation de la variable réduite}$$

$$\eta = \frac{y}{l^{1/3}} \left(\frac{B' \bar{U}_f}{9 D} \right)^{1/3} \text{ conduit à l'équation :}$$

$$\frac{d^2 \hat{C}_{Ro}}{d\eta^2} + 3\eta^2 \frac{d\hat{C}_{Ro}}{d\eta} + \frac{3C_0}{\Gamma(4/3)} \frac{\hat{O}_f}{\bar{U}_f} \eta^2 e^{-\eta^3} = 0 \text{ dont la solution, compte-tenu}$$

$$\text{des conditions aux limites V-15 est : } \hat{C}_{Ro} = \frac{1}{3} \cdot \frac{C_0}{\Gamma(4/3)} \frac{\hat{O}_f}{\bar{U}_f} \eta e^{-\eta^3}$$

$$\text{par suite : } \frac{\hat{K}_{Ro}}{\bar{K}} = \frac{\eta(4)}{C_0} \left(\frac{d\hat{C}_{Ro}}{d\eta} \right)_{\eta=0} = \frac{1}{3} \frac{\hat{O}_f}{\bar{U}_f}. \text{ Lorsque } n \rightarrow 0, \quad \frac{\sqrt{k^2}}{\bar{K}} \rightarrow \frac{1}{3} \frac{\sqrt{U_f^2}}{\bar{U}_f}$$

Il n'est pas possible de calculer formellement les termes suivants du développement en série de $\hat{C}$.

Pour leur part, REISS et HANRATTY [10] ont proposé une solution approchée de l'équation V-12 en donnant à C la valeur $\bar{C}$. Elle conduit à la relation :

$$V-16 \quad \frac{\overline{k(n)^2}}{\bar{K}^2} = \frac{1}{9} \frac{\overline{u_f(n)^2}}{\bar{U}_f^2} \left(1 + \left[0,505 \pi n \Gamma(4/3) \left(\frac{1}{B' \bar{U}_f \sqrt{D}} \right)^{2/3} \right]^2 \right)$$

Cette solution correspond en fait à une limitation de $\hat{C}$ au terme en n :

$$\hat{C} = \hat{C}_{Ro} + i2\pi n \hat{e}_{11} \quad [12] \text{ et surestime l'effet capacitif de la couche de diffusion.}$$

MITCHELL et HANRATTY [12] ont obtenu une solution numérique directe de V-14 qui conduit à l'expression :

$$V-17 \quad \frac{\overline{k^2(n)}}{\bar{K}^2} = \frac{1}{9} \frac{\overline{u_f(n)^2}}{\bar{U}_f^2} \left(\frac{1}{1 + 0,060 \left[2\pi n \left(\frac{1}{B' \bar{U}_f \sqrt{D}} \right)^{2/3} \right]^2} \right)$$

valable pour les faibles valeurs de $2\pi n \left(\frac{1}{B \cdot \bar{U}_f \sqrt{D}} \right)^{2/3}$.

Remarquons que le développement de V-17, limité au terme en n^2 , conduit à une expression identique à V-8 (compte-tenu des conditions géométriques). On retrouve également des relations analogues à V-10 et V-11 :

$$V-18 \quad E_k(n) = \frac{\bar{K}^2}{9\bar{U}_f^2} \frac{E_{uf}(n)}{1+0,06 \left(\frac{1}{0,332 \sqrt{D}} \right)^{4/3} \left(\frac{2\pi n}{\bar{U}_f} \right)^2}$$

$$V-19 \quad \begin{cases} \frac{\sqrt{k^2}}{\bar{K}} = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{u_f^2}}{\bar{U}_f} \left[\frac{1}{u_f^2} \int_0^\infty \frac{E_{uf}(n)}{1+0,06 \left(\frac{1}{0,332 \sqrt{D}} \right)^{4/3} \left(\frac{2\pi n}{\bar{U}_f} \right)^2} dn \right]^{\frac{1}{2}} \\ \frac{\sqrt{u_f^2}}{\bar{U}_f} = 3 \frac{\sqrt{k^2}}{\bar{K}} \left[1 + \frac{0,06}{k^2} \left(\frac{1}{0,332 \sqrt{D}} \right) \int_0^\infty E_k(n) \left(\frac{2\pi n}{\bar{U}_f} \right)^2 dn \right]^{\frac{1}{2}} \end{cases}$$

V.1.3. Les effets de moyenne.

Les résultats précédents doivent être corrigés dans la mesure où l'écoulement n'est pas uniforme sur toute la surface de l'électrode. VAN SHAW et HANRATTY [11], supposant que l'effet de moyenne n'existe que dans la direction transversale à l'écoulement (homogène) ont calculé le coefficient de correction pour une électrode circulaire placée tangentiellement à l'écoulement :

$$\frac{\bar{k}^2}{k_o^2} = \frac{4}{\pi^2} \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} R_{i,j} \left[\left(1 - \left(\frac{z_i}{r_o} \right)^2 \right) \left(1 - \left(\frac{z_j}{r_o} \right)^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}} d\left(\frac{z_i}{r_o} \right) d\left(\frac{z_j}{r_o} \right) ;$$

$R_{i,j} = \exp\left(-\frac{L_g}{r_o} \sqrt{\left(\frac{z_i}{r_o} - \frac{z_j}{r_o} \right)^2}\right)$ est le coefficient de corrélation de transfert ;

L_g est l'échelle intégrale eulérienne de transfert; k_o est la valeur qu'aurait le coefficient de transfert si l'écoulement était uniforme. On peut étendre ce calcul au cas d'une électrode circulaire frontale à l'écoulement. Dans ce cas, toutefois, l'effet de moyenne se fait sentir dans les deux directions oy et oz normales à celle ox de l'écoulement

moyen, $R_{i,j}$ ne dépendant que de la distance qui sépare les points courants M_i et M_j de l'électrode.

$$\frac{\overline{k^2}}{k_o^2} = \frac{16}{\pi^2} \int_0^1 \int_0^1 \sqrt{1 - (z_j/r_o)^2} \sqrt{1 - (z_i/r_o)^2} R_{i,j} d\left(\frac{x_i}{r_o}\right) d\left(\frac{z_i}{r_o}\right) d\left(\frac{x_j}{r_o}\right) d\left(\frac{z_j}{r_o}\right).$$

$$R_{i,j} = \exp\left(-\frac{r_o}{L_g} \sqrt{\left(\frac{z_i}{r_o} - \frac{z_j}{r_o}\right)^2 + \left(\frac{x_i}{r_o} - \frac{x_j}{r_o}\right)^2}\right)$$

Dans les deux cas, la connaissance de L_g permet le calcul du rapport

$$\frac{\overline{k^2}}{k_o^2} \text{ par voie numérique.}$$

V.1.3. Conclusion

Nous pouvons donc, théoriquement, déterminer avec précision les caractéristiques de la composante fluctuante de vitesse u d'un écoulement, à partir de celles de la valeur fluctuante du coefficient de transfert. On conçoit l'intérêt d'une miniaturisation des sondes qui, permettant de s'affranchir simultanément de l'effet capacitif et de celui de moyenne jusqu'à des fréquences élevées, conduirait à des mesures en réponse "quasi-stationnaire". Hors de ce cas idéal, la correction précise des mesures de la valeur fluctuante du coefficient de transfert n'est actuellement pas possible. Deux données expérimentales essentielles font en effet défaut :

- la répartition spectrale des fluctuations de transfert à différents membres de Reynolds et en particulier le seuil de fréquence au-delà duquel l'intensité des fluctuations peut être négligée.
- la valeur de l'échelle intégrale eulérienne transversale de transfert et son évolution avec le nombre de Reynolds.

Or, nous allons voir dans l'étude expérimentale qui suit que ces corrections sont relativement importantes.

V.2. Etude qualitative

L'enregistrement direct du courant limite de réduction permet de distinguer avec netteté les trois régimes d'écoulement externe. La figure n° V-1 présente quelques enregistrements obtenus avec des

électrodes placées frontalement à l'écoulement :

- L'apparition des premières perturbations a lieu au voisinage de $Re_{c1} = 1900$. Toutefois, lorsqu'on opère à des vitesses lentement décroissantes, ces perturbations peuvent subsister jusqu'à $Re \approx 1500$.
- En régime intermédiaire, on retrouve très bien les phases laminares et de perturbations turbulentes, erratiques. Le transfert correspondant aux spots turbulents est toujours plus faible qu'en phase laminaire. Ceci est dû à deux causes :

1) Déformation du profil des vitesses par aplatissement, donc diminution de vitesse (ce qui suppose une turbulence en masse ; § I.3.2.)

2) Atténuation du terme résiduel de transfert K'_0 (§ III.2.1.).

Malheureusement, la vitesse longitudinale U_c n'est pas connue avec une précision suffisante pour qu'on puisse séparer les contributions de ces deux causes. L'enregistrement correspondant à $Re = 2200$ montre combien il est difficile de déterminer une loi de transfert en régime intermédiaire.

- Le régime turbulent établi est obtenu au-delà d'un seuil critique Re_{c2} compris entre 3000 et 4000. En effet, si les phases laminares disparaissent dès $Re = 3000$, il semble qu'une légère modulation (visible sur la figure n° V-1 pour $Re = 3100$) puisse subsister jusque vers 4000).

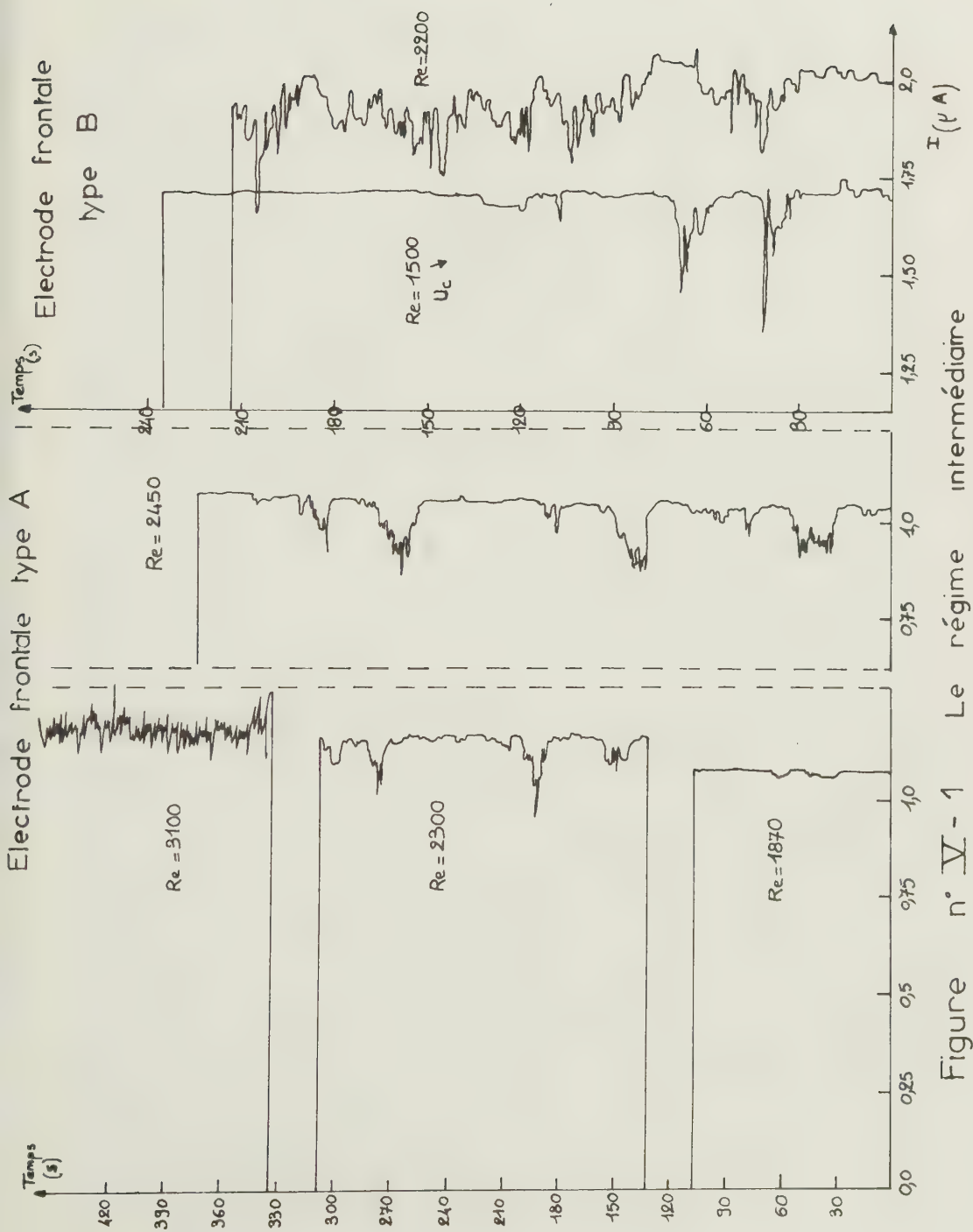
Compte tenu de l'existence de perturbations considérables à l'entrée amont de la conduite, ces résultats sont conformes aux études antérieures (§ I.3.) .

Toutefois, ces enregistrements ne permettent pas d'évaluer l'amplitude des fluctuations car le micrograph KIPP utilisé ne reproduit fidèlement que les fluctuations de fréquences inférieures à 1 Hertz.

V.3. Mesure des intensités relatives de transfert

V.3.1. Chaîne électronique. Principe des mesures

Il s'agit d'évaluer le rapport $\xi = \frac{\sqrt{k^2}}{K}$. Pour cela, nous transformons le courant de réduction $I(t)$ en tension $E(t)$ aux bornes d'une résistance étalon. Ce signal-tension est détecté et traité par une chaîne électronique sans inertie, représentée sur la figure n°V-2



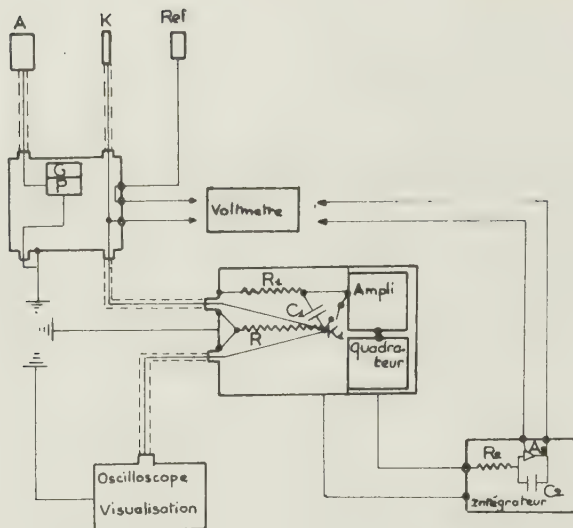


Figure n° V-2 Dispositif d'étude des fluctuations de transfert

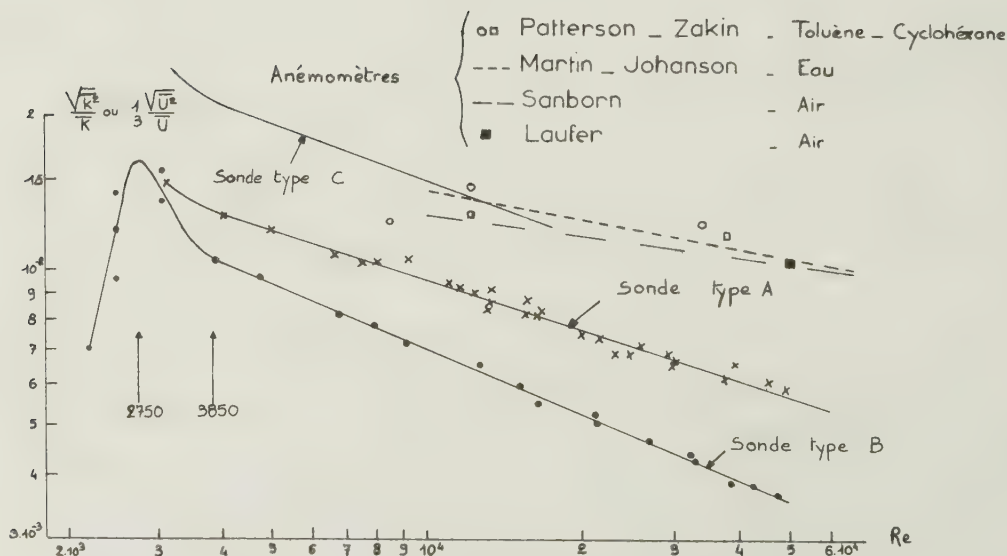


Figure n° V-3 Intensité relative de transfert par turbulence, fonction du nombre de Reynolds

TABLEAU V-1 . INTENSITE RELATIVE DE TRANSFERT

ELECTRODE FRONTAL- TALE . TYPE A		ELECTRODE FRONTAL- TALE . TYPE A		ELECTRODE FRONTAL- TALE . TYPE B		ELECTRODE TANGENTIEL- LE . TYPE C		
Nbre de Reynolds	$10^2 . \xi$	Nbre de Reynolds	$10^2 . \xi$	Nbre de Reynolds	$10^2 . \xi$	Nbre de Reynolds	$\tau_{\theta}^{0.04} \frac{E(\theta)}{K}$	$10^2 . \xi$
Série n°1 $\theta=23,5^{\circ}\text{C}$		n°3 $\theta=22,7^{\circ}\text{C}$		38.520	0,39	Série n°1 $\theta=22,4^{\circ}\text{C}$		
7.505	1,03	29.180	0,68	42.500	0,38	6.100	9,69	1,74
9.200	1,05	39.360	0,66	47.100	0,37	7.940	11,00	1,65
11.090	0,94	23.250	0,69	32.180	0,44	9.880	12,37	1,52
13.410	0,86 0,92	20.000	0,75	n°2 $\theta=22^{\circ}\text{C}$		11.600	13,35	1,49
15.390	0,87	16.330	0,82	6.120	0,87	13.800	14,62	1,38
16.700	0,83	45.500	0,60	4.750	0,97	12.890	14,82	1,36
12.400	0,90	49.300	0,59	3.050	1,36 1,56	9.300	12,71	1,55
n°2 $\theta=23^{\circ}\text{C}$		29.800	0,65	2.480	0,97 1,2 1,41	6.530	9,62	1,92
8.090	1,04	24.520	0,69	1.912	0	3.240	7,30	2,43
9.700	0,96	30.180	0,67	2.198	0,70	1.700	6,21	0
11.630	0,93	37.500	0,61	9.150	0,72	n°2 $\theta=22,3^{\circ}\text{C}$		
13.220	0,87	25.950	0,71	10.880	0,68	45.400	30,55	0,96
13.040	0,84	21.600	0,73	12.700	0,65	50.500	32,90	0,92
15.750	0,82	16.310	0,80	15.190	0,60	54.450	34,25	0,76
6.680	1,07	TYPE B. Série n°1 $\theta=22,1^{\circ}\text{C}$		7.950	0,78	50.700	32,80	0,81
5.545	1,13	16.420	0,55	3.840	1,06	47.450	31,40	0,83
5.000	1,19	21.300	0,51	6.790	0,82	44.050	30,10	0,93
4.050	1,27	26.820	0,47			39.000	27,50	0,91
3.125	1,47	32.580	0,43					
1.841	0	39.600	0,36					

TABLEAU V-1 (suite) INTENSITE RELATIVE DE TRANSFERT

ELECTRODE TANGENTIELLE TYPE C			ELECTRODE TANGENTIELLE TYPE E $x_0=1,5$ cm			ELECTRODE TANGENTIELLE TYPE É $x_0=2,5$ cm		
Nbre de Reynolds	$\tau \int_0^{\infty} \frac{E(t) dt}{K}$	$10^2 \cdot \xi$	Nbre de Reynolds	$\tau \int_0^{\infty} \frac{E(t) dt}{K}$	$10^2 \cdot \xi$	Nbre de Reynolds	$\tau \int_0^{\infty} \frac{E(t) dt}{K}$	$10^2 \cdot \xi$
n° 3 $\theta=22,4^\circ\text{C}$			$\theta=22,2^\circ\text{C}$			Serie n° 1 $\theta=22,3^\circ\text{C}$		
24.940	21,22	0,875	23.620	18,17	0,99	26.300	19,52	1,66
30.150	23,80	0,88	28.580	20,26	0,80	32.260	22,00	1,58
36.530	26,90	0,92	34.800	21,94	0,76	36.720	23,80	1,55
39.750	29,00	1,16	39.120	23,60	0,76	41.700	25,80	1,55
41.500	29,35	0,88	44.000	25,15	0,84	45.600	27,45	1,48 1,49
30.350	23,50	0,825	49.000	26,93	0,95	49.150	29,00	1,37
23.200	20,03	0,90	26.220	19,49	0,895	11.190	11,86	2,53
18.040	17,63	1,13	21.960	17,57	1,08	15.190	14,52	2,14
13.910	15,53	1,32	15.170	15,13	1,14	18.490	16,03	1,94
9.090	12,77	1,50	10.250	12,69	1,37	n° 2 $\theta=22^\circ\text{C}$		
29.600	23,10	0,865	11.920	13,70	1,32	26.580	18,51	1,45
42.500	29,60	0,89	17.810	16,09	1,20	31.780	20,45	1,48
46.700	31,60	0,875	24.220	18,31	0,97	38.000	22,80	1,44
n° 4 $\theta=22,5^\circ\text{C}$			29.100	20,15	0,825	29.100	19,46	1,46
10.880	12,05	1,41	34.600	21,92	0,777	22.440	17,09	1,76
7.100	10,67	1,55	39.650	23,73	0,78	16.900	14,98	2,04
25.150	20,19	0,80	43.550	24,95	0,845	13.620	13,62	2,15
14.850	15,45	1,20	47.200	26,40	0,93	28.710	19,10	1,57
31.400	23,50	0,89	50.550	27,35	1,01	33.160	21,14	1,50
20.800	18,20	0,96	19.240	16,61	1,11	40.500	23,70	1,37
43.450	29,30	0,97				46.000	25,70	1,42 1,38

Sur le circuit de base (fig. n° II-5), les ampèremètres sont supprimés. La sortie anode est mise à la terre et la sortie cathode reliée par câble coaxial à la résistance étalon $R = 10^5 \Omega$, elle-même reliée à la terre. Une sortie auxiliaire permet soit la visualisation du signal complet à l'oscilloscope, soit son intégration. La branche $R_1 - C_1$ permet de supprimer sa composante continue (fréquence de coupure, $\nu_c = \frac{1}{6}$ Hertz, très acceptable). L'amplificateur opérationnel (Analog Devices type 110 C) amène ces valeurs maximales au niveau voisin de 1 Volt acceptable pour le quadratureur (Transmagnetics type 751 CP 5). L'intégration est faite par circuit analogique, résistance capacité - amplificateur (SEA type 3 ATC 3). Un voltmètre numérique (Solartron) permet de mesurer soit la tension cathode soit la tension de sortie de l'intégrateur.

- $\bar{E}$ s'obtient par intégration directe du signal-tension.

- La suppression de sa composante continue nous donne $e(t)$. Cette valeur fluctuante doit être amplifiée (ampli), élevée au carré (quadratureur), puis intégrée (intégrateur) sur un intervalle de temps grand devant la plus grande période des fluctuations, de l'ordre de la seconde.

On calcule $\bar{K}$ et ξ à l'aide des relations suivantes :

$$- E(t) = \bar{E} + e(t) = R \left[\bar{I} + i(t) \right] = R C_0 S \left[\bar{K} + k(t) \right]$$

$$- \bar{K} = \frac{1}{R C_0 S} \cdot \frac{\tau}{T} \int_0^T E(t) dt \quad \text{où } \tau \text{ est la constante de temps de l'intégrateur et } T \text{ la durée de l'intégration.}$$

$$- \overline{k^2} = \frac{1}{R^2 C_0^2 S^2} \cdot \frac{\tau}{T} \cdot \frac{1}{g} \cdot \frac{1}{G^2} \cdot \int_0^T g \cdot \left[G \cdot e(t) \right]^2 dt$$

où G est le gain de l'amplificateur et g celui du quadratureur.

$$- \xi = \frac{1}{g} \cdot \frac{1}{G^2} \cdot \frac{\int_0^T g \cdot \left[G \cdot e(t) \right]^2 dt}{\int_0^T E(t) dt}$$

Pour la détermination de ξ , seuls doivent être connus avec précision les gains g et G , les intégrales étant des données expérimentales directes. Le calcul de $\bar{K}$ exige la connaissance de R et τ (outre celle de C_0 et S naturellement).

V.3.2. Comportement du circuit. Etalonnages

Le réactif polarographique relié à la terre par l'anode, assure un excellent blindage. Le niveau des parasites est inférieur à 10^{-4} Volt efficace, essentiellement sur des fréquences supérieures à 30 KHz, coupées par le quadrateur, et sur 50 Hz. Notons que le niveau du signal d'entrée est de l'ordre de quelques millivolts efficaces.

L'existence de la résistance étalon $R = 10^5 \Omega$ sur le circuit courant crée une chute de tension importante. Il convient donc de régler le potentiel cathode à 0,10 V à chaque vitesse d'écoulement. Toutefois des fluctuations de ce potentiel sont inévitables de part l'existence des fluctuations de l'intensité du courant de réduction : $|\Delta V| \leq 5 \cdot 10^{-8} \cdot 10^5 = 5 \cdot 10^{-3}$ Volt. Ces fluctuations sont sans effet sur le transfert mais peuvent induire un courant capacitif gênant.

Amplificateur

Cinq valeurs du gain G ont été prévues. Elles ont été étalonnées en courant continu, et pour des fréquences allant jusqu'à 1000 Hertz. Leurs valeurs sont :

$22 \pm 0,1$; $53,4 \pm 0,3$; $105,6 \pm 1,8$; 210 ± 2 ; 527 ± 4

Quadrateur :

Sa fonction de transfert $E_{\text{sortie}} = \frac{E_{\text{entrée}}^2}{10}$ est conforme à 0,5 % ($g=0,1$)

Le niveau de sortie est 0-10 Volts avec une tension résiduelle inférieure à 30 mV non corrigée.

Intégrateur :

Si $E_e(t)$ est la tension appliquée à l'entrée du circuit analogique $R_2-C_2-A_2$ représenté sur la figure n° V-2, la tension de sortie $E_s(T)$ est donnée par la relation :

$$E_s(T) = \frac{1}{R_2 C_2} \int_0^T E_e(t) dt$$

Nous avons utilisé une capacité $C_2 = 1 \mu F$, sans fuite décelable, et une résistance $R_2 = 1 M\Omega$. L'amplificateur SEA, à faible dérive, est saturé au-delà de 100 Volts. Nous avons ainsi pu réaliser des intégrations sur des intervalles de temps compris entre 30 secondes et 2 minutes. L'entrée étant mise à la terre, nous avons constaté une polarisation de sortie comprise entre -50 mV et -130 mV par minute d'intégration, ce qui est

négligeable. La constante de temps $\frac{1}{R_2 C_2}$ mesurée est restée comprise entre 0,97 et la valeur théorique 1.

Circuit complet

Lorsque le réactif polarographique est immobile, ou en écoulement laminaire (absence de fluctuations de transfert), la tension de sortie du quadratureur, intégrée sur 60 s, donne une polarisation de -0,35 à -0,45 Volt pour le plus grand gain utilisé (527). Cette polarisation montre l'importance globale de tous les phénomènes parasites, qui peuvent représenter jusqu'à 4 % du signal en présence de fluctuations de transfert. Malheureusement, aucune correction n'est possible.

V-4. Description et discussion des résultats expérimentaux

Nous ne disposons actuellement d'aucune donnée bibliographique permettant une comparaison directe avec nos résultats expérimentaux. Les seuls résultats, autres que ceux que nous allons décrire, et relatifs aux fluctuations de transfert de matière, ont été donnés par HANRATTY et ses collaborateurs. Ils concernent des écoulements turbulents établis dans une conduite cylindrique et des microcathodes en paroi. Ils nous serviront de référence, bien que les montages soient différents.

Par contre, une comparaison indirecte est possible avec les mesures d'intensités relatives de turbulence faites par anémométrie à fil (ou film) chaud, à partir des relations théoriques établies précédemment. Il faut remarquer que la fréquence médiane n_o des spectres de fluctuations de transfert réalisés par HANRATTY [12] au voisinage immédiat de la paroi de la conduite est faible : $n_o = \frac{0,18 U_d}{D}$ soit, dans nos conditions expérimentales : $n_o(s^{-1}) = 0,036 U_{d(cm.s^{-1})}$. De plus, la quasi totalité du spectre est obtenue pour des fréquences inférieures à $n_c = \frac{U_d}{D} = 0,2 U_{d(cm.s^{-1})}^*$. Lorsqu'on s'approche de l'axe de la conduite, ces valeurs doivent diminuer (comme pour les spectres de fluctuations de vitesse). Les valeurs $0,036 U_{d(cm.s^{-1})}$ et $0,2 U_{d(cm.s^{-1})}$ y apparaissent comme des majorants de n_o et n_c et l'utilisation des relations V-8 et V-17 est donc tout à fait justifiée.

Nous avons tout d'abord étudié l'évolution de l'intensité relative de transfert ξ aux électrodes frontales en fonction du nombre de Reynolds, sur l'axe de la conduite (tableau V-1 et figure n°V-3). Elle n'est en général détectée que pour $Re > 1900$ (bien que des fluctuations

* Pour les spectres de fluctuations de vitesses, n_c est notablement plus élevée .

Nous n'avons trouvé aucune définition précise du rapport : $\frac{n_c D}{U_d}$

aient été observées jusqu'à $Re \approx 1500$). Cette valeur $Re = 1900$ doit donc être considérée comme seuil du régime d'écoulement transitoire dans la conduite. Elle croît ensuite très rapidement jusqu'à une valeur maximale, pour Re voisin de 2750, qui doit correspondre à la fréquence maximale de passage des masses tourbillonnaires (ces passages sont détectés par les longues périodes sur la figure n° V-1). ROTTA a détecté cette fréquence à des valeurs plus faibles du nombre de Reynolds, croissantes de $Re = 2400$ à $Re = 2600$ lorsque la distance à l'entrée de la conduite variait de 400 à 100 diamètres (cette distance est de 70 diamètres dans notre cas). Ensuite, la décroissance est rapide jusqu'à $Re = 3850$, valeur qui apparaît comme seuil du régime turbulent établi dans la conduite. Il se confirme ainsi qu'une légère modulation subsiste après la disparition totale des phases laminares ($Re = 3000$).

En régime turbulent, la décroissance subsiste bien qu'atténuée, sur tout le domaine de nombres de Reynolds étudié ($Re \leq 50.000$). Il apparaît que ξ dépend de la géométrie de la sonde. Pour une sonde type A, elle est plus élevée (et suit la loi $\xi = 0,19.Re^{-0,325}$) que pour une sonde type B (pour laquelle on a la loi $\xi = 0,351.Re^{-0,425}$). Cette différence n'est pas prévisible théoriquement. Notons toutefois qu'elle devient négligeable en régime intermédiaire où l'essentiel de l'intensité de transfert est dû à des masses tourbillonnaires importantes.

Les mesures faites avec l'électrode tangentielle type C n° 2, dont le plan contient l'axe de la conduite, donnent des résultats analogues tant que la couche limite qui se développe le long de la sonde reste statistiquement laminaire à son niveau. Pour un nombre de Reynolds supérieur à 3900, l'intensité relative de transfert suit la loi $\xi = 0,448 Re^{-0,37}$ (Tableau V-1 et figure n° V-4). On note toutefois qu'elle est de valeur nettement supérieure à celles mesurées avec les électrodes frontales pour un même nombre de Reynolds. Pourtant, l'écart (par défaut) à la solution quasi-stationnaire $\frac{\sqrt{k}}{K} = \frac{\sqrt{u}}{3U}$, calculé à l'aide de l'expression V-17 est de : 3,9 % à la fréquence n_0 , et 48 % à la fréquence n_c alors qu'il n'est que de 0,5 % et 15 % respectivement, pour la sonde type B. Par contre, elle recoupe assez bien les valeurs de l'intensité relative de turbulence obtenues à l'aide d'un film chaud, c'est-à-dire dans des conditions géométriques analogues, et pour lesquelles aucune correction de moyenne n'a été faite. (figure n° V-3 où nous avons porté

les valeurs de $\frac{1}{3} \sqrt{\frac{u^2}{U}}$ d'après les résultats de MARTIN-JOHANSON, PATTERSON-

ZAKIN, LAUFER et SANBORN pour comparaison). La décroissance plus rapide de nos valeurs expérimentales lorsque croît le nombre de Reynolds doit être attribuée à l'effet de moyenne [11], nos électrodes étant plus grosses que les films couramment utilisés. Les corrections ainsi rendues nécessaires et qui ne peuvent être évaluées avec précision, sont beaucoup plus importantes pour une électrode frontale que pour une électrode tangentielle. Nous avons là, sans doute, une des raisons pour lesquelles l'intensité relative de transfert à une électrode frontale est plus faible qu'à une électrode tangentielle.

Lorsque la couche limite hydrodynamique devient turbulente* au niveau de l'électrode (tangentielle), l'évolution de ξ en fonction du nombre de Reynolds subit un changement de régime : après un décrochement, elle semble présenter un palier (figure n° V-4). Les fluctuations de transfert ne reflètent en effet plus seulement la turbulence externe, mais également celle qui prend naissance à la paroi de la sonde et se propage dans la couche limite.

L'apparition de ce nouveau régime d'évolution doit dépendre non pas du nombre de Reynolds calculé à partir du diamètre de la conduite mais de celui calculé à partir de la distance x_0 de l'électrode au point d'arrêt amont sur la sonde : $Re_{x_0} = \frac{U_c \cdot x_0}{\nu}$. Nous avons donc réalisé la sonde type E sur laquelle ont été encastrées deux électrodes situées respectivement à $x_0 = 1,5 \text{ cm}$ et $x_0 = 2,5 \text{ cm}$. Nous espérons obtenir un palier à des vitesses plus faibles avec la seconde électrode, et vérifier ainsi qu'il existait sur une large gamme de nombres de Reynolds Re_{x_0} . En fait (et cela apparaît sur la figure n° V-4) le changement de régime est peu sensible à la valeur de x_0 . L'existence du point d'arrêt à l'écoulement et le profil de la sonde à son voisinage ont en effet une influence prépondérante sur l'entrée en turbulence de la couche limite hydrodynamique. Pour une plaque plane, dans l'eau, la couche limite ne doit entrer en turbulence à $x_0 = 1,5 \text{ cm}$ du bord d'attaque que pour une vitesse d'écoulement supérieure à $21,1 \text{ m/s}$; nous avons constaté expérimentalement que cette vitesse n'est plus que $0,9 \text{ m/s}$ pour la sonde type D ($x_{0c} = 1,50 \text{ cm}$), $0,4 \text{ m/s}$ pour la sonde type B ($x_0 = 1,50 \text{ cm}$), et

*L'entrée en turbulence de la couche limite est déterminée sur la figure n°V-4 par le changement de pente des courbes :

$$\tau \int_0^{60s} E(t) dt \propto \bar{K} = f(Re)$$

0,51 m/s pour la sonde type E (ces deux dernières ayant des formes présumées identiques). Pour la sonde type E, à $x_0 = 2,5$ cm du point d'arrêt, la vitesse critique est de 0,46 m/s. Il apparaît donc que le nombre de Reynolds Re_{x_0} n'a plus de sens physique et que seules des sondes dont la partie amont a une forme et un état de surface identiques permettent d'obtenir des vitesses critiques reproductibles.

Par contre, l'influence de la valeur de x_0 sur l'intensité relative de transfert par turbulence est considérable puisque pour $x_0 = 2,5$ cm, $\xi = 3,55 \times Re^{-0,525}$ en régime de couche limite laminaire (valeurs nettement supérieures à celles correspondant à $x_0 = 1,5$ cm, $\xi = 0,349 Re^{-0,35}$).

Il n'est donc pas possible, avec notre dispositif expérimental, de donner l'évolution de l'intensité relative de transfert par turbulence lorsque la couche limite hydrodynamique est turbulente au niveau de l'électrode. La superposition des turbulences interne et externe rend toute prévision difficile et conduit à une grande dispersion des résultats expérimentaux. De notre point de vue, l'essentiel est de montrer, par ces expériences, que toute mesure de turbulence externe devient impossible dans ces conditions.

Enfin, nous avons déterminé des profils radiaux d'intensité relative de transfert (à nombre de Reynolds constant), avec les sondes frontales. Ces profils, représentés figure n° V-5 sous la forme:

$$\frac{\xi(r/R)}{\xi(0)} = f\left(\frac{r}{R}\right)$$

font apparaître un accroissement rapide lorsqu'on s'éloigne de l'axe de la conduite. La concordance des résultats obtenus avec les sondes types A et B est dû au mode de représentation, qui nous affranchit presque totalement du problème des corrections (amortissement et effet de moyenne). Les résultats de PATTERSON et ZAKIN (obtenus avec un film chaud) montrent un accroissement un peu moins rapide lorsqu'on s'éloigne de l'axe (10% d'écart pour $r/R = 0,8$). Nous avons vérifié que, quelle que soit la position de la sonde par rapport à cet axe, l'évolution du coefficient moyen de transfert avec la vitesse amont suivait la loi $\bar{K} \propto U_\infty^{1/2}$ (figure n° V-6). Nous pouvons donc affirmer que la couche limite hydrodynamique reste statistiquement laminaire au niveau de l'électrode frontale quelle que soit la distance à l'axe et que, par suite, les profils

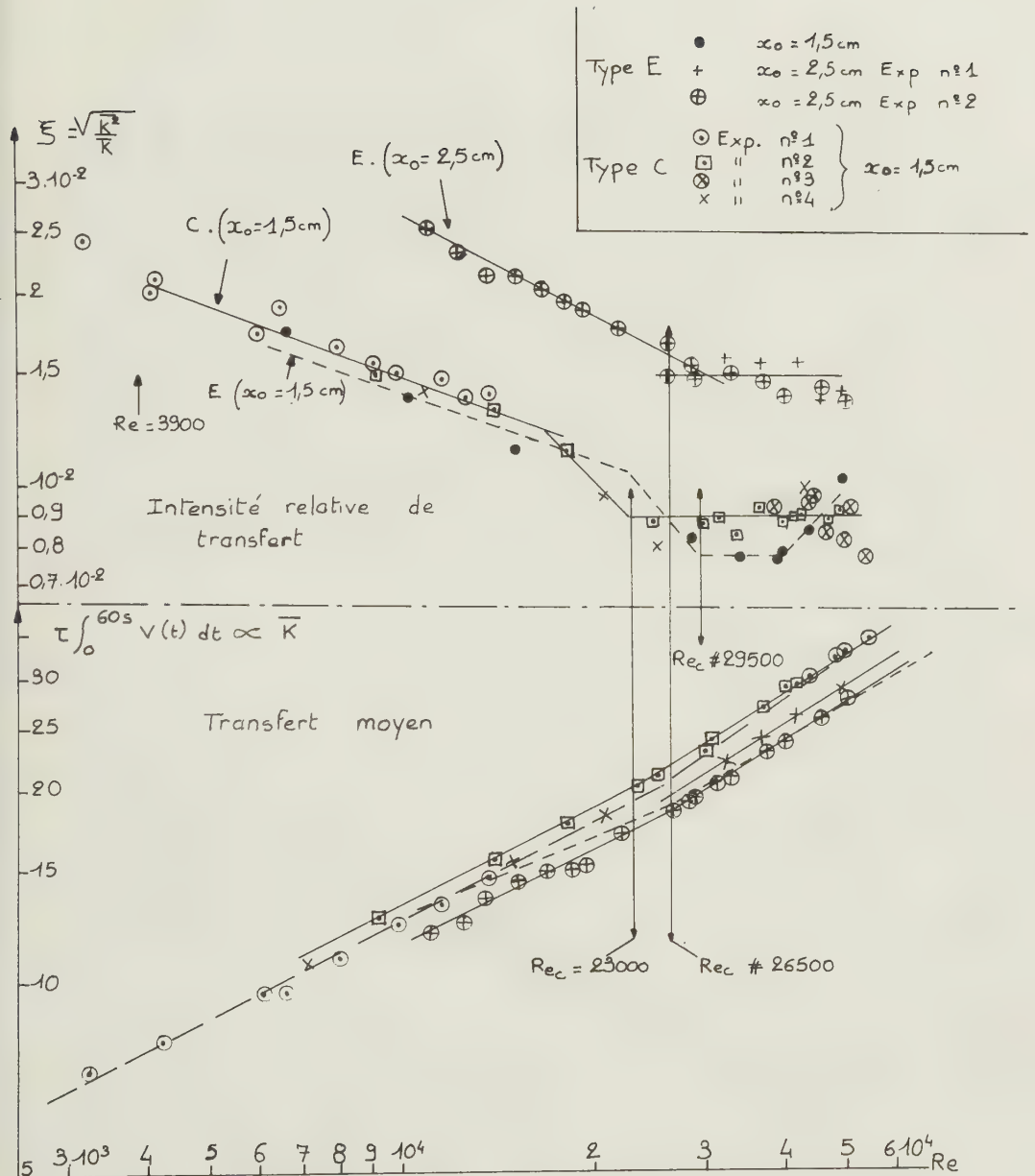


Figure n° V - 4 Electrodes tangentielles
Les régimes de transfert

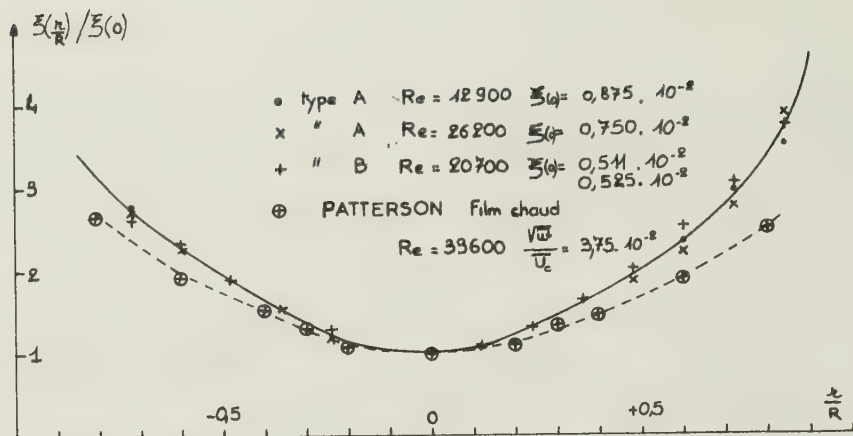


Figure n° V - 5 Profil d'intensité relative de transfert

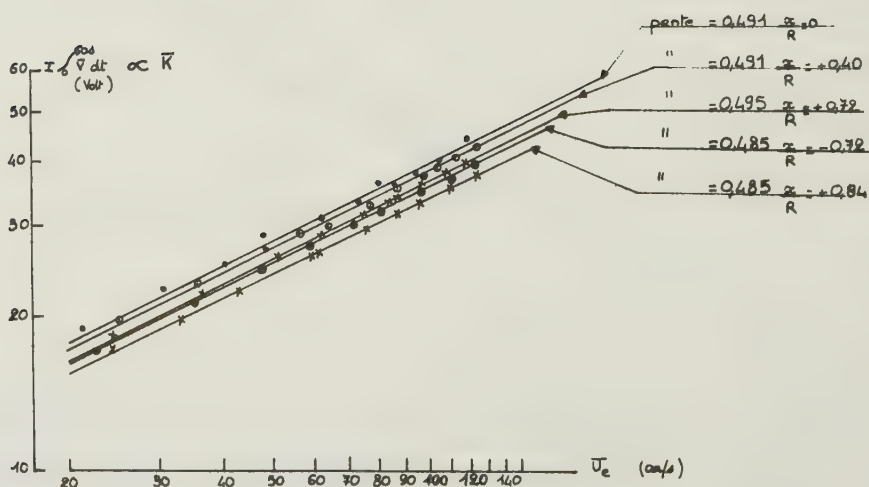


Figure n° V - 6 Evolution du transfert dans la conduite sonde type B - Régime externe turbulent

donnent bien une image de l'évolution de l'intensité de turbulence externe.

L'analyse précédente nous conduit à penser que la géométrie de la sonde a une influence qui n'est pas prévisible quantitativement à partir de notre étude théorique. Certes, celle-ci n'est qu'approchée ; en particulier, le champ des vitesses au voisinage des électrodes est simplifié. Mais nous estimons qu'il faut y voir l'effet d'une influence de la sonde sur l'écoulement lui-même, effet dont on ne peut espérer s'affranchir que par une miniaturisation.

En tout état de cause, ces premiers résultats (en particulier leur reproductibilité) montrent qu'on peut obtenir une image fidèle du champ local des vitesses jusqu'à une certaine échelle à l'aide de la sonde polarographique. Le pouvoir de résolution d'une telle sonde n'est plus qu'un problème technologique.

TABLEAU V-2 . INTENSITE RELATIVE DE TRANSFERT. PROFILS

ELECTRODE TYPE A Re=12.900			ELECTRODE TYPE A Re=26.200			ELECTRODE TYPE B Re=20.700		
x/R	$\bar{K}/\bar{K}_C$	$10^2 \cdot \xi$	x/R	$\bar{K}/\bar{K}_C$	$10^2 \cdot \xi$	x/R	$\bar{K}/\bar{K}_C$	$10^2 \cdot \xi$
+ 0,84	0,913	3,89	0	1	0,68	0	1	0,51
+ 0,72	0,925	2,56 2,74	+ 0,12	0,995	0,74	+ 0,12	0,998	0,56
+ 0,60	0,945	2,02	+ 0,24	0,992	0,89	+ 0,24	0,990	0,66
+ 0,48	0,960	1,69	+ 0,36	0,984	1,10	+ 0,36	0,985	0,83
+ 0,36	0,975	1,44	+ 0,48	0,966	1,38	+ 0,48	0,964	1,02
+ 0,24	0,986	1,15	+ 0,60	0,936	1,63	+ 0,60	0,946	1,28
- 0	1	0,88	+ 0,72	0,919	2,04	+ 0,72	0,931	1,53
- 0,24	0,986	1,11	+ 0,84	0,895	2,87	+ 0,84	0,880	1,88
- 0,36	0,975	1,36	+ 0,90	0,895	3,40	0	1	0,52
-0,48	0,955	1,66	0	1	0,75	- 0,24	0,988	0,67
- 0,60	0,966	1,96	- 0,12	0,995	0,77	- 0,48	0,958	1,00
- 0,72	0,912	2,44	- 0,24	0,993	0,89	- 0,60	0,933	1,08
			- 0,36	0,974	1,14	- 0,72	0,909	1,28
			- 0,60	0,941	1,69	- 0,84	0,866	1,69
			- 0,72	0,917	2,03	Les valeurs de $\bar{K}/\bar{K}_C$ sont reportées figure n°IV-5		
			- 0,84	0,889	2,51			
			0	1	0,75			

C O N C L U S I O N

Utilisant une technique d'analyse chimique d'œ à HEYROVSKY, la polarographie, nous avons mis au point une méthode d'étude de la structure des écoulements des liquides, basée sur leurs propriétés diffusionnelles. Cette méthode permet de déterminer les valeurs locales soit moyenne soit instantanée de la composante principale de vitesse. Elle est également susceptible, sous certaines conditions, de donner en retour une valeur locale et instantanée de la concentration d'un corps en dispersion, et de conduire ainsi à la connaissance des propriétés diffusionnelles d'un écoulement homogène.

Nous avons dû, tout d'abord, faire une analyse théorique approfondie des phénomènes électrochimiques de base et montrer que la polarographie recouvrait un modèle de transfert par diffusion ou convection avec des conditions aux limites bien définies. L'étude des phénomènes parasites inhérents aux conditions expérimentales nous a permis de mesurer avec précision le coefficient de transfert correspondant aux conditions aux limites imposées.

Nous avons ensuite défini des modèles d'échange de matière (électrode) et de quantité de mouvement (support) avec un écoulement externe et étudié leur comportement dans un cas particulier : l'écoulement, en régime laminaire et turbulent, dans une conduite cylindrique. Nous avons pu préciser les mécanismes de transfert :

- En régime externe laminaire, tant que le champ des concentrations est tridimensionnel, le transfert de matière est somme des apports par diffusion pure, convection naturelle (d'œ au gradient de densité, au voisinage de l'électrode) et convection forcée.
- L'apparition de turbulence externe conduit à un changement de structure du champ des concentrations : il devient mono ou bi-dimensionnel. Corrélativement, l'apport de matière par diffusion pure disparaît progressivement. La convection naturelle disparaît également. En régime externe turbulent établi, seule subsiste la convection forcée.

Nous avons donné des expressions théoriques des trois

termes de transfert. Celui de convection forcée a été calculé à partir de la théorie de la couche limite laminaire, que l'écoulement externe soit laminaire ou turbulent. L'accord des résultats théoriques et expérimentaux est bon.

- Lorsque la couche limite qui se développe le long de la sonde devient turbulente au niveau de la micro-électrode, le régime de transfert change, mais la diffusion de matière dans la zone où le gradient de concentration est différent de zéro reste purement moléculaire.

Disposant alors de sondes de vitesse ne nécessitant en principe aucun étalonnage préalable, nous avons montré qu'elles pouvaient fournir des mesures locales (les profils de vitesse moyenne dans la conduite se sont révélés conformes aux résultats classiques).

Enfin, nous nous sommes intéressés à la turbulence elle-même. Après avoir montré que les sondes étaient sensibles aux fluctuations de la composante de vitesse parallèle à la direction moyenne de l'écoulement, nous avons calculé l'amortissement de leur réponse à ces fluctuations, dû à l'effet capacitif de la couche de diffusion. Cet amortissement croît avec la fréquence des fluctuations de vitesse et la taille des électrodes. Il explique le déplacement des spectres de transfert vers les basses fréquences (relativement à ceux de vitesse) observé par HANRATTY.

Les résultats expérimentaux font apparaître un effet de la géométrie de la sonde qui n'est pas prévu théoriquement.

Nous avons défini sous quelles conditions les sondes polarographiques peuvent permettre une étude fine et précise de la turbulence. Le choix de températures supérieures à la normale, et surtout la miniaturisation de ces sondes sont apparus comme essentiels à cet égard. Ce dernier point est un problème technologique délicat, mais qui peut être résolu comme celui de la réalisation des sondes à film chaud. La miniaturisation pose un autre problème : celui de la qualité des courbes de polarisation. Les phénomènes parasites ont en effet une importance relative plus grande lorsque les électrodes sont plus petites. C'est pourquoi nous envisageons de rechercher des solvants à forte constante diélectrique, autres que l'eau, qui ne seraient pas sujets à une électrolyse dans les conditions de potentiel imposées.

Il nous paraît intéressant de parfaire la mise au point de cette méthode de mesure. En effet, elle présente certains avantages sur la technique du film chaud :

- les sondes polarographiques sont d'un usage moins délicat.
- les mesures de la vitesse moyenne d'un écoulement sont beaucoup plus sensibles et reproductibles. On n'observe pas de dérive importante du transfert à vitesse constante, ce qui est inévitable avec un film chaud. Nous avons vu qu'on peut ainsi obtenir des mesures quasi-absolues jusqu'à des vitesses d'écoulement très faibles.
- il est possible, par un dispositif approprié de thermostatisation, de s'affranchir de la convection naturelle thermique. Celle due au gradient de densité est beaucoup plus faible que la convection naturelle thermique observée avec un film chaud.
- le problème des fuites thermiques par conduction au sein de la sonde ne se pose pas .

Nous pensons qu'on peut envisager, à la suite de ce travail, une étude générale des écoulements turbulents ou simplement perturbés, par cette voie.

- NOTATIONS -

Remarques :

1) Nous ne donnons ici que les notations essentielles. Les autres sont définies dans le texte.

2) Toute grandeur variable au cours du temps est présentée sous la forme $G(t) = \bar{G} + g(t)$.

a	Coefficients de proportionnalité, définis localement.
b	
C	Concentration locale (mole/cm ³)
C ₀	Concentration au sein de la solution
D	Diamètre de la conduite (cm)
D	Coefficient de diffusion moléculaire (cm ² /s)
D _t	Coefficient de diffusion par turbulence
E	Potentiel (Volt)
E ₀	Potentiel normal d'oxydo-réduction
E _{eq}	Potentiel d'équilibre
E _K	Potentiel cathodique
E _A	Potentiel anodique
E _{ref}	Potentiel de l'électrode de référence
E _{u∞}	Spectre des fluctuations de vitesse de l'écoulement externe (monodimensionnel ; cm ³ /s ²)
E _k	Spectre des fluctuations de transfert
F	Nombre de Faraday (96.500 Coulombs)
I	Intensité de courant (Ampère)
I _L	Intensité de courant limite
K	Coefficient de transfert de matière (cm/s)
K ₀	Coefficient de transfert par diffusion pure
K'	Coefficient de transfert par convection naturelle
K ₀	Coefficient de transfert total en absence de convection forcée
l	Diamètre de l'électrode (cm)
n	Nombre d'électrons intervenant dans une réaction électrochimique. (Chap I)
R	Fréquence (Hertz) (Chap. II et V)
R	Rayon du nez hémisphérique (cm)
r ₀	Rayon de l'électrode
r	Distance à l'axe de la conduite
T	Température absolue (°K)
t	Temps (seconde) (Utilisé localement comme variable muette d'intégration)
U	Composante de vitesse parallèle à l'axe θ_x (cm/s)
U _d	Vitesse débitante
U _c	Composante de vitesse longitudinale sur l'axe de la conduite.

u^*	Vitesse de frottement
U_{∞}	Composante longitudinale de la vitesse de l'écoulement libre (cm/ s)
U_f	Composante longitudinale de la vitesse à la frontière de la couche limite hydrodynamique.
V	Vecteur vitesse
V	Composante de vitesse parallèle à l'axe Oy
W	Composante de vitesse parallèle à l'axe Oz (ou azimuthale)
x_0	Distance du plan d'arrêt au front de l'électrode (cm)
α_i	Coefficient de correction de température (au chapitre I, α_1 est un coefficient de proportionnalité)
Γ	Fonction gamma
δ	Epaisseur de la couche limite de diffusion (cm)
δ_0	Epaisseur de la couche limite hydrodynamique
ϕ	Flux local de matière (mole/cm ² .s)
Φ	Flux total de matière (mole/s)
μ	Viscosité cinématique (poise)
ν	Viscosité dynamique (Stokes)
ξ	Intensité relative de transfert de matière
ρ	Masse volumique (g/cm ³)
θ	Température Celsius (°C)

Nombres adimensionnels

Re	Nombre de Reynolds
Pr	Nombre de Prandtl
Sc^*	Nombre de Schmidt
Nu	Nombre de Nusselt

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MALENGE, GOSSE - C.R.A.S. 255, 3118 (1962)
- [2] MALENGE, GOSSE - Génie chimique 94 n° 6, 170 (1965).
- [3] LEVICH - Physico-chemical Hydrodynamics. Prentice-Hall (1962)
- [4] Colloque du C.N.R.S. sur la mécanique de la turbulence n° 108 (Marseille 1961)
- [5] LIN, DENTON, GASKILL, PUTNAM. - Ind. Eng. Chem. 43 n° 9, 2136 (1951)
- [6] EISENBERG, TOBIAS, WILKE - J. of The Electrochem. Soc. 99 n° 12 359 C (Dec. 1952)
- [7] EISENBERG, TOBIAS, WILKE - J. of The Electrochem. Soc. 101 n° 6 306 (Juin 1954)
- [8] EISENBERG, TOBIAS, WILKE - Chem. Eng. Prog. (Symposium Series) 51 n° 16, 1 (1955)
- [9] REISS, HANRATTY - A.I.Ch.E. Journal 8 n° 2, 245 (Mai 1962)
- [10] REISS, HANRATTY - A.I.Ch.E. Journal 9 n° 2, 154 (Mars 1963)
- [11] VAN SHAW, HANRATTY - A.I.Ch.E. Journal 10 n° 4, 475 (Juillet 1964)
- [12] MITCHELL, HANRATTY - Journal of Fluid Mechanics 26 part. 1, 199 (1966)
- [13] CHARLOT, BADOZ-LAMBLING, TREMILLON - Les réactions électrochimiques (Ed. Masson Paris 1959)
- [14] DAGUENET, ROBERT - C.R. A.S. Paris t. 262, 1125 (Mai 1966). Série A
- [15] NEWSON, RIDDIFORD - J. of Electrochem. Soc. 108 n° 7, 695
- [16] LAITINEN, KOLTHOFF - J.A.C.S. 61, 3344 (Déc. 1939)
- [17] CARSLAW, JAEGER - Conduction of Heat in Solids. (Clarendon Press Oxford. 1960-62).
- [18] LUKE - Integrals of Bessel Functions (Mac Graw-Hill)
- [19] SCHLICHTING - Boundary Layer Theory (Mac Graw-Hill New-York. 1960)
- [20] GOLDSTEIN - Modern Developments in Fluid Dynamics I (Clarendon Press Oxford. 1957)
- [21] COMOLET - Thèse. Paris. (1950)
- [22] HINZE - Turbulence (Mac Graw-Hill. New-York 1959)
- [23] LAUFER - N.A.C.A. Report n° 1174 (1954)
- [24] MARTIN, JOHANSON - A.I.Ch.E. Journal 11 n° 1, 29 (1965)
- [25] SANBORN - N.A.C.A. Technical Note n° 3266 (1955)
- [26] PATTERSON, ZAKIN - A.I.Ch.E. Journal 13 n° 3, 513 (Mai 1967)
- [27] EISENBERG, TOBIAS, WILKE - J. of The Electrochem. Soc. 103 n° 7 413

- [28] KOLTHOFF, LINGANE - Polarography I (Interscience. New-York 1952)
- [29] POTTER - Electrochemistry (Cleaver - Hume Press. London. 1961)
- [30] CONVERS - Bulletin Soc. Chim. 792 (1959)
- [31] LAITINEN, KOLTHOFF - J. Phys. Chem. 45, 1079 (1941)
- [32] KAPADNIS - Indian J. of Phys. 27, 77 (Fév. 1953)
- [33] HILPERT - Forschung 4, 215 (1933)
- [34] DAVIS - Phil. Mag. 47, 1057 (1924)
- [35] ULSAMER - Forschung 3, 94 (1932)
- [36] KRAMER - Physica XII n° 2,3, 61 (Juin 1946)
- [37] HUGHMARK - A.I.Ch.E. Journal 13 n° 6, 1219 (Nov. 1967)
- [38] GOSSE - Thèse. Poitiers (1955)
- [39] GOSSE - Journées de la Transmission de la Chaleur, 385 (1958)
- [40] GOSSE - Extrait n° 73 des Notes Techniques du Ministère de l'Air (1958)
- [41] COLE, ROSHKO - Heat Transfert and Fluid Mech. Inst. Berkeley, 13 (1954)
- [42] DOBRY, FINN - Ind. Eng. Chem. 48, 1540 (1956)
- [43] FROSSLING - Beitr. Geophysik, 52, 170 (1938)
- [44] SOGIN, PROVIDENCE - Transactions of The A.S.M.E., 61 (Janvier 1958)
- [45] FRIEDLANDER - A.I.Ch.E. Journal 5 n° 4, 483 (Dec. 1959)
- [46] JOHNSON - Australian J. Phys. 15 n° 2, 143 (Juin 1962)
- [47] FRIEDLANDER - A.I.Ch.E. Journal 3 n° 1, 43 (Mars 1957)
- [48] POPOVITCH, HUMMEL - A.I.Ch.E. Journal 13 n° 5, 854 (Sept. 1967)
- [49] COGNET - Thèse. Nancy. (1968)
- [50] MALENGE - Thèse. Nancy. (1965)
- [51] MEYERNIK, FRIEDLANDER - Report on National Science Foundation n° G5079 Johns Hopkins University. Baltimore. (Maryland. Mai 1960)
- [52] KESTIN, MAEDER, SOGIN, PROVIDENCE - Z.A.M.P. 12, Fasc. 2 (1961)
- [53] KESTIN, MAEDER, WANG - Appl. Sci. Res. A, 10 (1960)
- [54] SUTERA, MAEDER, KESTIN - J. of Fluid Mechanics 16. Part. 4, 497 (1963)
- [55] MARTIN - C.R.A.S. t.266, 1107. Série A (Mai 1968)
- [56] VALENSI, REBONT - Publication I.F.M.F. (Juillet 1963)

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	1
Chapître I - La Polarographie et les problèmes connexes	3
I.1 Problèmes électrochimiques ; fondements de la méthode	3
I.1.1. Etude théorique d'une réaction d'oxydo réduction en phase liquide, contrôlée par la diffusion ou la convection.	3
I.1.2. Existence de phénomènes parasites	10
I.1.3. Influence de la température sur les phénomènes électrochimiques	12
I.1.4. Les réactifs polarographiques	13
I.2 Conception des sondes polarographiques	14
I.2.1. Modèles d'échange de quantité de mouvement et de matière	14
I.2.2. Etude théorique du transfert au niveau d'une micro-électrode noyée dans un plan neutre infini.	15
I.3 Ecoulement en conduite cylindrique lisse	18
I.3.1. Le régime laminaire	19
I.3.2. Le régime intermédiaire	20
I.3.3. Le régime turbulent	21
Chapître II- Mise en oeuvre de la méthode polarographique	25
II.1 Description du dispositif expérimental	25
II.1.1. Dispositif d'écoulement	25
II.1.2. Dispositif d'alimentation et de dégazage	26
II.1.3. Thermostatisation	27
II.1.4. Mesure des débits	27

II.1.5. Bac tranquillisateur B	27
II.1.6. Cellule de mesure	28
II.1.7. Micro-électrodes et sondes	32
II.1.8. Circuit électrique	32
II.2 Propriétés du réactif polarographique choisi	32
II.3 Mesures et étalonnages préliminaires	34
II.3.1. Viscosité cinématique et masse volumique	35
II.3.2. Vitesse débitante	36
II.3.3. Vitesse moyenne $\bar{U}_c$ sur l'axe de la conduite	36
II.3.4. Mesures électriques	37
II.4 Résultats expérimentaux - Interprétation	39
II.4.1. Les courbes de polarisation	39
II.4.2. Mesure des courants limites de réduction	42
II.4.3. Influence de la concentration	43
Chapître III - Transfert moyen sur l'axe de la conduite	45
III.1 Analyse des travaux antérieurs relatifs au transfert par convection forcée	45
III.1.1. Transfert de chaleur en écoulement laminaire. Analogie avec le transfert de matière.	45
III.1.2. Résultats expérimentaux	47
III.1.3. Etudes théoriques	52
III.2 Résultats expérimentaux	53
III.2.1. Régime externe laminaire	54
III.2.2. Régime externe turbulent	55
III.2.3. Ecoulement externe "piston" laminaire	56
III.2.4. Précision et reproductibilité des mesures	56
III.3 Interprétation des résultats - Proposition de lois théoriques de transfert	57

III.3.1. Le terme résiduel de transfert K'_0	57
III.3.2. Le modèle de transfert en présence de convection forcée	64
III.3.3. Lois théoriques de transfert	64
III.3.4. Les coefficients correctifs α_i	76
III.3.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux. Conclusion	77
Chapître IV - Application de la méthode à la détermination du profil des vitesses dans la conduite	81
IV.1 Résultats expérimentaux	81
IV.1.1. Régime externe laminaire	82
IV.1.2. Régime externe turbulent	84
Chapître V - Etude des fluctuations de transfert en régime externe turbulent	87
V.1 Etude théorique des fluctuations de transfert	87
V.1.1. Electrode frontale type B	88
V.1.2. Electrodes tangentielles	94
V.1.3. Conclusions	97
V.2 Etude qualitative	97
V.3. Mesure des intensités relatives de transfert	98
V.3.1. Chaîne électronique - Principe des mesures	98
V.3.2. Comportement du circuit. Etalonnages	100
V.4. Description et discussion des résultats expérimentaux.	101
Conclusion	106
Notations	109
Références bibliographiques	111

Nom de l'Etudiant : LEBOUCHE Michel

Nature de la THESE : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé
et permis d'imprimer
NANCY, le
Le Doyen 15 OCT 1968

J. AUBRY

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

THEORIES RELATIVES AUX FLAMMES

TURBULENTES

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 18 OCT 1968
au Service de Documentation du
Laboratoire de Mécanique de
L' E. N. S. E. M.
Rue de la Citadelle NANCY

Dépot légal n° 2 - Faculté des Sciences, Editeur
3ème trimestre 1968

